

Der strukturgelenkte Abbau von Nickel- und Cadmium-Tetracyano-Diamin-Komplexen und deren Klathraten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der

Universität Zürich

von

Wilhelm Bachmann

aus Fehraltorf / ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1980

W. Schneider, Druckerei, Zürich



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507202_0057

Der strukturgelenkte Abbau von Nickel- und Cadmium-Tetracyano-Diamin-Komplexen und deren Klathraten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich



von

Wilhelm Bachmann

aus Fehraltorf / ZH

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1980

W. Schneider, Druckerei, Zürich



Für Doris

Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald möchte ich für die Leitung der Dissertation sowie für seine Anregungen und Hinweise recht herzlich danken.

Allen Mitarbeitern des Anorganisch-chemischen Institutes, die fast alle in irgend einer Weise das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichten, sei ebenfalls herzlich gedankt.

Ein spezieller Dank geht an die Herren P.D. Dr.J.R.Günter und Dr.E.Dubler für die wertvollen Diskussionen und ihre tatkräftige Unterstützung, an Fräulein E.Gehrer für die photographischen Arbeiten und an Herrn A.Portmann für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Besonderer Dank gebührt auch Frau H.Plüss für die Reinschrift dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1. EINLEITUNG	3
1.1. Problemstellung	4
1.2. Gliederung	4
2. LITERATUR-UEBERSICHT	5
2.1. Festkörperreaktionen im allgemeinen	5
2.2. Thermische Zersetzungsreaktionen	7
2.2.1. Thermoanalytische Arbeiten	9
2.2.2. Strukturgelenkte Reaktionen: Topotaxie	11
2.2.3. Morphologie	14
3. DAS SYSTEM $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4$	15
3.1. Systemwahl	15
3.2. Klathratverbindungen des Typs $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2G$	16
3.3. Vorversuche an $Ni(NH_3)_2 Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$	21
3.4. Neue Verbindungen des Typs $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4$	28
3.5. Hinweise auf topotaktische Reaktionsabläufe ...	30
4. EXPERIMENTELLER TEIL	31
4.1. Präparatives und Identifikation	31
4.1.1. Klathratverbindungen vom Typ $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2C_6H_6$	31
4.1.2. Verbindungen des Typs $M(\text{en})_n M'(\text{CN})_4$	36
4.2. Apparatives	43
4.2.1. Röntgenbeugung	43
4.2.2. Thermoanalyse	44
4.2.3. Elektronenmikroskopie	44

5. ERGEBNISSE	45
5.1. Klathratverbindungen $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, mit $M, M' = \text{Ni}, \text{Cd}$	45
5.1.1. Thermisches Verhalten	45
5.1.2. Strukturelle Untersuchungen	52
5.1.3. Untersuchung der Topotaxie bei der thermischen Zersetzung	72
5.1.4. Morphologische Betrachtungen	102
5.2. Verbindungen des Typs $M(\text{en})_n M'(\text{CN})_4$, mit $M, M' = \text{Ni}, \text{Cd}$ und $n = 1, 2, 3$	105
5.2.1. Thermisches Verhalten	105
5.2.2. Strukturelle Untersuchungen	105
5.2.3. Untersuchung der Topotaxie bei der thermischen Zersetzung	128
5.2.4. Morphologische Betrachtungen	133
6. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE	135
7. LITERATURVERZEICHNIS	140

1. EINLEITUNG

Die Festkörperchemie hat in den letzten Jahrzehnten in technischer Hinsicht sehr an Bedeutung zugenommen, weil in steigendem Masse Festkörper mit extremen thermischen, mechanischen oder antikorrosiven Eigenschaften benötigt werden, die auf Grund ihrer Stabilität nur durch Festkörperreaktionen hergestellt werden können.

Boldyrev und Meyer weisen in ihrem Buch "Festkörperchemie, Beiträge aus Forschung und Praxis" [1] darauf hin, wie sehr der Fortschritt der Erkenntnisse in der Untersuchung von Mechanismen bei Festkörperreaktionen von der Entwicklung neuer physikalischer Mess- und Analysenmethoden abhängt. Die Kenntnisse über die Realstrukturen von Festkörpern sind aber wichtige Voraussetzungen, um den Ablauf von Reaktionen fester Phasen verstehen zu können.

In zahlreichen Arbeiten über Festkörperreaktionen werden kinetische und mechanistische Daten mit Hilfe verschiedener Zeitgesetze anhand von Reaktionsabläufen in und an Pulverproben abgeleitet, wobei den Versuchsbedingungen - Probenmenge, Kristallinität, Wärmeleitung etc. - oft zu wenig Beachtung geschenkt wird.

Um vertiefte Einblicke in die Problematik der Reaktivität fester Stoffe zu gewinnen, sind aber neben kinetischen und mechanistischen Aspekten zusätzlich Untersuchungen struktureller und morphologischer Art von grosser Bedeutung. Die Berücksichtigung geometrischer Zusammenhänge - topotaktischer Beziehungen - bei Festkörperreaktionen erfordert auch für die thermoanalytischen Messungen das Arbeiten an eindeutig definierten Systemen; das heisst an Einkristallen.

In diesem Zusammenhang werden in der vorliegenden Arbeit neben thermoanalytischen Untersuchungen an Einkristallen vor allem die strukturellen Aspekte von Zersetzungsreaktionen abgeklärt, mit dem Ziel, einen Beitrag zur Lösung offener Fragen zum Problem "Reaktivität fester Stoffe" liefern zu können.

1.1. Problemstellung

Können mit Hilfe geeigneter Systeme, unter Berücksichtigung von topotaktischen Beziehungen und morphologischen Untersuchungen in Kombination mit kinetischen und energetischen Messungen, eindeutige Aussagen über den Mechanismus von Zersetzungsreaktionen gemacht werden?

Die Beantwortung dieser zentralen Frage wird erst nach einer Gegenüberstellung und Sichtung von Resultaten umfangreicher Untersuchungen an Einkristallen verschiedenster Systeme möglich sein.

Eine entscheidende Aufgabe besteht darin, geeignete Systeme zu finden, welche es erlauben, den gesamten Problemkreis mit möglichst vielen voneinander unabhängigen Methoden zu untersuchen. Es soll dabei versucht werden, die Voraussetzungen für topotaktisch ablaufende Reaktionen zu erkennen. Wenn möglich sind auch allgemein gültige Betrachtungen über Zusammenhänge der strukturellen, kinetischen und mechanistischen Aspekte von Zersetzungsreaktionen anzustellen.

1.2. Gliederung

Im einführenden theoretischen Teil wird eine kurze Uebersicht des heutigen Standes der Kenntnisse von topotaktischen Reaktionen und der Festkörperkinetik gegeben und diskutiert.

Im anschliessenden Abschnitt werden die Forderungen an ein "geeignetes System" formuliert, die von mir ausgewählten Komplexverbindungen vorgestellt und auf ihre Eignung hin geprüft.

In den folgenden Kapiteln "Experimenteller Teil" und "Ergebnisse" werden die Untersuchungsmethoden und die durchgeführten Versuche geschildert. Dazu gehört die Charakterisierung neu dargestellter Komplexverbindungen, der Nachweis topotaktischer Beziehungen zwischen Edukt- und Produktkristallen, sowie die Auswertung thermoanalytischer und morphologischer Daten.

Abschliessend liefert eine Zusammenfassung der Resultate die Grundlage für die Schlussdiskussion des Problems: Gegenseitige Abhängigkeiten von Strukturänderungen, Festkörperkinetik und Reaktionsmechanismen bei Zersetzungsreaktionen.

2. LITERATUR-UEBERSICHT

2.1. Festkörperreaktionen im allgemeinen

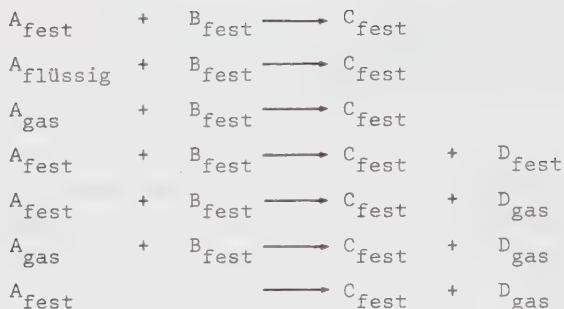
Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Festkörperreaktionen stammen von Spring [2,3], der unter anderem das Salzpaar $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaSO}_4$ untersuchte.

Schon vor dem Bekanntwerden der Ergebnisse von Tubandt [4] über die Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Feld im Jahre 1932 war man sich wohl qualitativ im klaren, dass bei Umsetzungen fester Stoffe die festen Reaktionsprodukte die Ausgangsstoffe räumlich voneinander trennen können, und dass ein weiterer Fortgang der Reaktion nur dadurch möglich ist, dass der eine, der andere oder aber beide Ausgangsstoffe durch das Reaktionsprodukt diffundieren.

An Vorschlägen zur Deutung des Antransportes der Reaktionspartner durch das Reaktionsprodukt zur Reaktionszone - hypothetisch angenommener Gaszustand, partielle Verflüssigung -, aber auch an prinzipieller Ablehnung von Reaktionen im festen Zustand, so durch Balarew [5], fehlte es zu Beginn nicht.

Die grundlegenden Arbeiten von Tammann [6,7] über den Mechanismus der Metalloxydation, von Hedvall [8,9,10,11] und Jander [12,13] führten über Frenkel [14], Wagner [15,16,17,18,19] und Schottky [20,21] zur statistisch-thermodynamischen Theorie der festen Körper mit geringem Fremdstoffgehalt und geringen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung, der sogenannten "Fehlordnungstheorie".

In der Folge wurden zur Deutung weiterer Reaktionstypen zusätzliche Theorien hinzugezogen. In der Monographie von Hauffe [22] sind im wesentlichen folgende Typen von Festkörperreaktionen behandelt:



Um alle Tatsachen berücksichtigen zu können, teilt Schmalzried [23] die Festkörperreaktionen in die folgenden Gruppen ein:

- 1) Homogene Reaktionen
- 2) Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
- 3) Heterogene Reaktionen

Der Transport von Materie in Festkörpern und damit auch die Reaktivität von Festkörpern sind abhängig von der Beweglichkeit einzelner Partikel im Gitter. Jeder Massentransport in festen Phasen ist direkt abhängig vom Abweichen der Real- von der Idealstruktur, da die Elementarschritte der Diffusion nur möglich sind, weil Gitterfehler existieren.

Ein einphasiges, polykristallines Material ist zusammengesetzt aus Kristalliten mit Punktfehlern, Versetzungen und Kleinwinkel-Korngrenzen. Zwischen den Kristalliten hat es Grosswinkel-Korngrenzen, und schliesslich ist der Festkörper selbst von einer Oberfläche umgeben. Alle diese Materiebezirke mit ihren individuellen Störungen müssen als verschiedene Phasen behandelt werden, wenn die Diffusion im Gitter betrachtet wird, da die Beweglichkeit der diffundierenden Partikel in den verschiedenen Gitterregionen und bei Störstellen sehr unterschiedlich sein kann.

2.2. Thermische Zersetzungsreaktionen

Boldyrev [1,24] hat die thermischen Zersetzungsreaktionen in zwei Gruppen eingeteilt:

1. Zerfallsreaktionen ohne Elektronenübergänge

reversible

Kristallhydrate

- ammoniakate

Alkali-, Erdalkalicarbonate

- hydrate

- oxide

irreversible

Alkali-, Erdalkalioxalate

- formiate

2. Zerfallsreaktionen mit Elektronenübergängen,

z.B. Kaliumpermanganat, Hexamincobalt(III)chlorid

Beim Einfluss der Defekte auf die Reaktivität der Festkörper ist von der Annahme auszugehen, dass sich ein und dieselben Defekte in Abhängigkeit von Besonderheiten des Reaktionsmechanismus verschieden auf die Geschwindigkeit auswirken.

So beeinflussen in der ersten Gruppe insbesondere die höher dimensional Defekte - Veränderung des Kristallhabitus, Auftreten von Mikrorissen, Wachstumsformen an der Oberfläche - und Versetzungen den Reaktionsmechanismus, in der zweiten zusätzlich in sehr starkem Masse auch die atomaren Defekte.

Für viele chemische Reaktionen in der festen Phase ist folgender Reaktionsablauf charakteristisch: Die Reaktion beginnt an besonders reaktionsfähigen Zentren - Unterschied in den Eigenschaften der Oberfläche des Festkörpers und seines Inneren - und breitet sich von dort weiter aus. Eine schmale Reaktionszone trennt somit den umgesetzten vom noch unveränderten Bereich. Solche Reaktionen bedingen, dass bei kinetischen Analysen nicht nur die Zeitabhängigkeit des fortschreitenden Zersetzungsprozesses berücksichtigt wird, wie das sonst in der chemischen Kinetik der Fall ist, sondern auch seine räumliche Abhängigkeit.

Eine vorrangige Aufgabe der kinetischen Analyse chemischer Reaktionen in der festen Phase ist die Bestimmung des Verhält-

nisses zwischen der Keimbildungsgeschwindigkeit der neuen Phase und der Wachstumsgeschwindigkeit der Keime. Dazu müssen die physikalisch-chemischen Gründe, die zur Lokalisation - Keimbildung und Weiterentwicklung des Prozesses - führen, vermehrt untersucht werden. Um chemische Reaktionen zu beschreiben, die örtlich gebunden im Innern oder an der Oberfläche eines Festkörpers ablaufen, hat V.Kohlschütter [25] im Jahre 1919 die sehr weit gefasste Bezeichnung "Topochemie" eingeführt. Zwei Faktoren, von denen der Lokalisationsgrad und/oder -charakter bei topochemischen Reaktionen abhängen können, sind:

1. die örtlich unterschiedlichen Eigenschaften des Festkörpers vor der Reaktion, wie Reaktivität verschiedener Bereiche, Perfektion der Oberfläche und des Volumens (Gitterdefekte), Beweglichkeit der Gitterbausteine; d.h. die Korrelation zwischen realer Kristallstruktur und der Kinetik.
2. Die Weiterentwicklung des begonnenen Prozesses am Ort der Keimbildung oder in ihrer näheren Umgebung.

Der Einfluss auf die Reaktivität wurde in vielen Arbeiten beschrieben; über die Ursache möglicher Änderungen des Lokalisationsgrades während der Weiterentwicklung eines begonnenen Prozesses sind bisher nur Hypothesen und Vermutungen geäußert worden. Zur Bestimmung des Mechanismus von Zersetzungsreaktionen leisten kinetische Daten einen grossen Beitrag. Zur Bestätigung müssen aber neben thermoanalytischen Methoden - Thermogravimetrie, Differentialthermoanalyse, Differential Scanning Calorimetry etc. - zusätzliche experimentelle Methoden - Licht- und Elektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenbeugung an Einkristallen etc. - zugezogen werden, welche im besonderen morphologische und strukturelle Aspekte berücksichtigen.

2.2.1. Thermoanalyse

Methoden zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Stoffen haben seit Urzeiten einen wichtigen Platz bei der Erforschung unserer Umwelt eingenommen, gehören sie doch zu den ältesten analytischen Methoden - Kunst der Feuerproben an Metallen im Altertum.

Doch erst die Erfindungen und Entwicklungen des 18. Jahrhunderts (Blasrohrmethode, Metallthermometer etc.) verdrängten diese alten Verfahren. Parallel zur Thermodynamik (Kinetik der Gase) entwickelte sich die Thermochemie durch Arbeiten von Dulong-Petit, Hess, Favre und Silbermann [26], Clausius, Berthelot [27]. Die wichtigen Begriffe und Einheiten der Wärmemessung (Kalorie, Enthalpie, Entropie, etc.) wurden eingeführt.

Le Chatelier [28] war 1887 der erste, welcher zur Bestimmung der Zusammensetzung von Mineralien die beim Aufheizen auftretenden Enthalpieänderungen benutzte. Hier beginnt die technische Entwicklung der differentiellen Thermoanalyse (DTA).

Die etwas später einsetzende Entwicklung von Thermowaagen [29, 30, 31] d.h. der Thermogravimetrie (TG), mit dem Ziel, Gewichtsverluste in Funktion der Temperatur verfolgen zu können, hat zu einer breiten Entwicklung thermoanalytischer Methoden auf diesem Gebiet geführt.

Eine grundlegende Aufgabe kinetischer Untersuchungen bei topochemischen Reaktionen ist die Bestimmung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit. Für viele Systeme ist jedoch eine solche Bestimmung nicht möglich oder mit bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten verbunden; deshalb kommt den Daten der beobachteten Reaktionskinetik eine grosse Bedeutung zu. Vom Standpunkt der Aufgabenstellung her sind die ersten Reaktionsperioden bis zur Bildung der kompakten Deckschicht des festen Reaktionsproduktes besonders interessant, da die kinetischen Besonderheiten des Systems hier weitgehend ungestört in Erscheinung treten, während der hemmende Einfluss der Diffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit (im Festkörper) relativ klein ist.

Die exakteste Methode zur Bestimmung der Kinetik von Festkörperreaktionen, die Thermogravimetrie (TG), beschreibt die Gewichtsänderung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur oder, unter isothermen Bedingungen, der Zeit. Gegenwärtig werden drei verschiedene Methoden angewendet:

1) Kinetik aus isothermen Messungen [32,33]

Der Umsatzgrad α einer Reaktion wird bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit der Zeit gemessen.

2) Kinetik aus quasi-isothermen Messungen [34,35]

Kleine Heizrate bis Reaktionsbeginn, dann Temperatur konstant, ergibt ebenfalls die Zeitabhängigkeit des Umsetzungsgrades α .

3) Kinetik aus nicht-isothermen Messungen [32,33,36,37,38,39,40,41,42]

Konstante Heizrate bis Reaktionsende, ergibt die Temperaturabhängigkeit des Umsatzgrades α .

Schon 1966 hat Sesták [43] die damals bekannten Auswerteverfahren diskutiert und darauf hingewiesen, dass berechnete kinetische Daten mit Fehlern behaftet sind, beeinflusst durch:

- 1) die Genauigkeit der Bestimmung direkt gemessener Daten (Gewichtsverlust, Temperatur der Probe, Zeit etc.)
- 2) die Genauigkeit der Aufrechterhaltung definierter Bedingungen während des Reaktionsablaufs (linearer Temperaturanstieg, konstante aerodynamische Bedingungen und Zusammensetzung des Trägergases) und das Vermeiden von störenden Effekten.
- 3) die Genauigkeit der mathematischen Auswertung der experimentellen Kurven (differentielle, integrale und approximative Methoden).

Da es unmöglich ist, alle Fehler durch experimentelle Anordnungen auszuschliessen, wurden in der Folge thermogravimetrische Kurven mit vorgegebenen kinetischen Daten - Aktivierungsenergien, Frequenzfaktoren und Reaktionsordnungen - theoretisch be-

rechnet und aufgezeichnet. Mit Hilfe der Auswertung solcher theoretischer TG-Kurven können die verschiedenen Auswertungsverfahren verglichen werden, wobei nach Sesták [43] eine Abweichung bis maximal 10% von den realen vorgegebenen Werten resultiert.

Die Berechnung kinetischer Daten aus experimentellen TG-Kurven führt demnach bei der Anwendung aller bekannten Auswertemethoden zu vergleichbaren Resultaten.

Auch Anderson et al. [44] stellte beim Vergleich der bekanntesten Auswerteverfahren für DTA-Kurven (Differential-Thermoanalyse, misst Wärmeflussdifferenz pro Zeiteinheit zwischen Probe und Referenz) fest, dass unter Beachtung der Genauigkeit und des Fehlerausgleiches die verschiedenen Methoden keine grossen Differenzen ergeben.

Im Rahmen dieser kurzen Uebersicht ist es nicht möglich, auf die zahlreichen neuen Auswerteverfahren näher einzugehen; es muss aber an dieser Stelle betont werden, dass alle nach wie vor eines gemeinsam haben:

Die berechneten kinetischen Daten können nur Hinweise auf mögliche Reaktionsmechanismen liefern, da mehrere Mechanismen zur selben kinetischen Gleichung führen können! Die bestimmten Grössen - Aktivierungsenergie E_a , Frequenzfaktor Z und Reaktionsordnung n - sind in ihrer physikalischen Bedeutung schwierig zu erklären, und die Frage, ob die Betrachtungsweise aus der Gas- oder Lösungskinetik übernommen werden darf, bleibt offen. Die Forderung, Reaktionsmechanismen von Festkörperreaktionen mit Hilfe möglichst vieler, voneinander unabhängiger Methoden zu untersuchen, wird dementsprechend in der neuesten Literatur über thermoanalytische Methoden stark betont [45,46].

2.2.2. Strukturgetrenkte Reaktionen: Topotaxie

Topochemische Gesichtspunkte können bei allen Reaktionen fest-fest, fest-flüssig und fest-gasförmig von Bedeutung sein und erlauben oft vertiefte Einblicke in Reaktionsmechanismen, Strukturzusammenhänge und Beziehungen zwischen Struktur und chemischem Verhalten.

Lotgering [47], beeinflusst durch Gorter, definierte den Be-

griff der "Topotaxie" für alle chemischen Festkörperreaktionen, wo zwischen Edukt und Produkt enge kristallographische Beziehungen bestehen.

In der Folge wurde diese weitgefasste Definition von verschiedenen Autoren [48] weiter eingeengt, bis Bonev [49] in seiner Terminologie die verschiedenen kristallographischen Orientierungsvorgänge gegeneinander abgrenzte:

Epitaxie: Orientiertes Aufwachsen von Kristallen auf anderen.

Endotaxie: Orientierte Umwandlung von Kristallen in andere, ohne Materialaustausch mit der Umgebung (z.B. Modifikationsänderungen).

Topotaxie: Orientierte Umwandlung von Kristallen in andere unter Materialaustausch mit der Umgebung (chemische Reaktionen!).

Syntaxie: Gleichzeitig orientiertes Wachsen von verschiedenen kristallinen Phasen.

Mit diesem Schema können nach wie vor nicht alle Erscheinungen, bei denen in kristallinen Systemen neue Phasen entstehen, sauber erfasst werden, da es Uebergangsformen zwischen Epitaxie und Endotaxie [50] oder auch zwischen Epitaxie und Topotaxie [51] geben kann. Eine klare Trennung der Topotaxie von der Epitaxie enthält die Definition von Günter und Oswald [48]:

"Eine chemische Reaktion oder eine Festkörper-Umwandlung verläuft topotaktisch, wenn ihr festes Produkt in einer oder mehreren kristallographisch gleichwertigen Orientierungen zum festen Edukt gebildet wird, und wenn sie das gesamte Volumen des Ausgangskristalls durchdringen kann."

Diese Formulierung verlangt nicht zwingend einen Materialaustausch mit der Umgebung - kein Unterschied zwischen Endo- und Topotaxie - fordert aber im Gegensatz zur Epitaxie eine Reaktion über das ganze Volumen des Eduktkristalls.

Da nun auch für Reaktionen fest-fest die Keimbildungsenergie von entscheidender Bedeutung ist, wobei deren Erniedrigung unter

anderem durch die orientierte Keimbildung begünstigt werden kann, sind topotaktische Erscheinungen vor allem bei sehr vielen Umwandlungen von Kristallen in andere zu erwarten.

Vom kristallchemischen Gesichtspunkt aus sind verschiedene Ursachen für eine ausgewählte Keimorientierung - mit geringer Keimbildungsenergie gegenüber einer statistisch verteilten - denkbar, welche von Günter und Oswald [48] gleichzeitig als Kriterien für eine systematische Einteilung topotaktischer Reaktionen benutzt wurden:

- Vorgänge, in denen dreidimensionale Strukturelemente, z.B. räumliche Packungen von Anionen, erhalten bleiben,
- Reaktionen, in denen zweidimensionale Strukturelemente (Schichten) erhalten bleiben,
- Reaktionen, in denen eindimensionale Strukturelemente (Ketten) erhalten bleiben.

Als Vorgänge, in denen eine rein metrische Verwandtschaft zwischen Edukt und Produkt besteht, sind zu erwähnen:

- Reaktionen ohne Erhaltung von Strukturelementen, bei denen aber die Keimbildung epitaktisch auf inneren Gitterebenen des Edukts erfolgt,
- Reaktionen ohne Erhaltung von Strukturelementen, bei denen die Keimbildung epitaktisch auf der Eduktoberfläche erfolgt.

Mit topotaktischen Untersuchungen werden die strukturellen Änderungen in Einkristallen während der Zersetzungsreaktion erfasst. Nach Cohen und Schmidt [52] erfolgen Reaktionen im Festkörper derart, dass atomare und molekulare Bewegungen minimal bleiben und dabei unveränderte oder nur leicht modifizierte Teilstrukturen des Edukts erhalten bleiben. Die Diffusionswege eines Teils der Atome auf neue Gitterplätze und das energetisch ungünstige Aufbrechen starker Bindungen werden durch die Erhaltung derartiger Bauelemente des Edukts in den Keimen des Produkts auf ein Minimum reduziert. Dabei sind die folgenden vier Aspekte zu diskutieren:

1. Edukt - Kristallstruktur
2. Produkt - Kristallstruktur
3. Relative Orientierung der beteiligten Gitter zueinander
4. Morphologische Veränderungen

Die Auswertung der strukturellen Edukt-Produkt-Beziehungen ermöglicht in vielen Fällen eine modellmässige Beschreibung des Reaktionsablaufes in atomaren Dimensionen, ergibt also den strukturellen Mechanismus. In Kombination mit Resultaten aus thermoanalytischen Untersuchungen (TA) wird die konsistente Beschreibung der Mechanismen angestrebt.

Bei Zersetzungsreaktionen führen topotaktische Vorgänge im allgemeinen zur Ausbildung von Pseudomorphosen, in denen die äussere Gestalt des Edukts mehr oder weniger erhalten bleibt.

2.2.3. Morphologie

Die Betrachtung von Zersetzungsreaktionen an Einkristallen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Heiztisch-Lichtmikroskop liefert zusätzliche Informationen über den Reaktionsablauf. Die oft mehr oder weniger ausgeprägte Anisotropie der Einkristalle bezüglich Morphologie und Struktur - Plättchen, Nadeln etc., Schichtgitter, Ketten etc. - lässt stark unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten in ausgezeichneten kristallographischen Richtungen erwarten.

Freund [53] hat beispielsweise bei der weitgehend topotaktisch verlaufenden Entwässerung von Magnesiumhydroxid - Schichtstruktur der Symmetrie $D_{3d}^3-C\bar{3}m$ - gefunden, dass diese an der Oberfläche beginnt und überwiegend entlang der (001)-Ebene fortschreitet. Die Entwässerungsgeschwindigkeit senkrecht dazu, also in Richtung der c-Achse, ist wesentlich geringer. Bei grösseren Einkristallplättchen reisst die gesamte (001)-Oberfläche aber sehr schnell auf, wobei Bruchstückbereiche von 1 bis 3 μm entstehen, die äussere Form der Makrokristalle sich aber nicht ändert (Pseudomorphose).

Auch Keimbildungsvorgänge an der Oberfläche und Phasengrenzen-Wachstum während einer Zersetzung können direkt abgebildet werden. Das Fortschreiten der Reaktionen im Innern eines Einkristalls kann durch Aufschneiden nach verschiedenen Reaktionszeiten verfolgt werden, was speziell bei verschiedenfarbigen Edukt- und Produktschichten wichtige Informationen liefert. Morphologische Untersuchungen sind daher zur Stützung von Aussagen über topotaktisch verlaufende Zersetzungsreaktionen von grosser Bedeutung.

3. DAS SYSTEM $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4$

3.1. Systemwahl

In der Literatur sind als Beispiele für Zersetzungsreaktionen vorwiegend Entwässerungen fester Stoffe beschrieben. Beim Wasserverlust kann es sich jedoch um das Wandern von Hydroxidionen, Wasserstoffionen oder aber von Wassermolekülen handeln, was das Ableiten von Reaktionsmechanismen stark erschwert. Die Untersuchung von Reaktionsmechanismen in Festkörpern erfordert ein möglichst einfaches, gut definiertes System. Dieses sollte

- 1) eine grosse Variabilität in der Zusammensetzung besitzen,
- 2) klare, definierte Zersetzungsstufen aufweisen,
- 3) mit einer Farbänderung vom Edukt zum Produkt verknüpft sein,
- 4) unterschiedliche Grade von strukturellen Veränderungen für die verschiedenen Reaktionsstufen aufweisen; von sehr gering bis sehr stark.

Auf der Suche nach einem "einfachen System" erschienen mir Klathratverbindungen als geeignet, da ein Wirtsgitter in vielen Fällen unterschiedliche Gastmoleküle einbauen kann und möglicherweise nach deren Verlust selbst keine grossen strukturellen Änderungen erfährt.

Mandelcorn [54] beschreibt einige Einschlussverbindungen und deren Eigenschaften, unter anderem ein Klathrat der Komplexverbindung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ mit den Gastmolekülen Benzol, Anilin, Thiophen, Pyrrol, Furan und Phenol.

3.2. Klathratverbindungen des Typs $\text{M}(\text{diam})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$

Im Jahre 1897 stellten Hofmann und Mitarbeiter [55,56,57] als erste eine Substanz der merkwürdigen Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{CN})_2, \text{NH}_3, \text{C}_6\text{H}_6]$ her, deren Struktur erst fünfzig Jahre später durch Powell und Rayner [58,59] bestimmt wurde. Es handelte sich um die binukleare Klathrat-Verbindung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, wobei die Nickelatome ein über Cyangruppen verknüpftes ebenes Netz bilden. Die an Kohlenstoff gebundenen Nickelatome haben die Koordinationzahl vier (quadratisch planare Anordnung wie in $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$), die an Stickstoff gebundenen Nickelatome die Koordinationszahl sechs (oktaedrisch), indem noch zwei Ammoniakmoleküle an das Metall gebunden sind (Abb.1). Zwischen den von Metallen besetzten Gitterebenen entstehen dabei grosse Hohlräume, in welchen sich die Benzolmoleküle befinden.

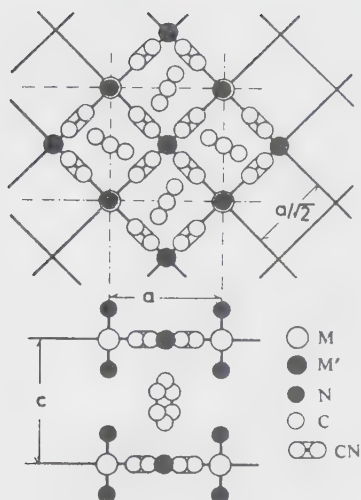


Abb. 1: Die Struktur eines Klathrates vom Hofmann-Typ:

$M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$, ohne Wasserstoffatome an Benzol und Ammoniak [60]

Aynsley und Mitarbeiter [61] entdeckten 1957, dass das Benzol bei Raumtemperatur unter Vakuum aus dem Wirtsgitter herausdiffundiert, und dass die thermische Zersetzung ein Gesetz 0. Ordnung für die Benzol-Abspaltung liefert. Dies entspricht einer Oberflächendiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

Inzwischen sind viele analoge Klathratverbindungen hergestellt, deren Strukturen bestimmt und ihr thermisches Verhalten untersucht worden, wobei die zweiwertigen Metallionen, das Amin oder aber das Gastmolekül variiert wurden [62 bis 85]:

$M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2G$, wobei

$M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$

$M' = \text{Ni, Pd, Pt} : \text{Hofmann-Typ}$

$\text{Cd, Hg} : \text{Iwamoto-Typ}$

$\text{diam} = 2\text{NH}_3, \text{en (Aethylendiamin), Pyridin etc.}$

$G = \text{Benzol, Anilin, Biphenyl, Dioxan, Thiophen, Pyrrol, Furan}$

Bei Klathratverbindungen des Iwamoto-Typs ist das zweiwertige Metallion M' tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen koordiniert, was zu einem dreidimensional verknüpften Wirtsgitter führt (Abb.2).

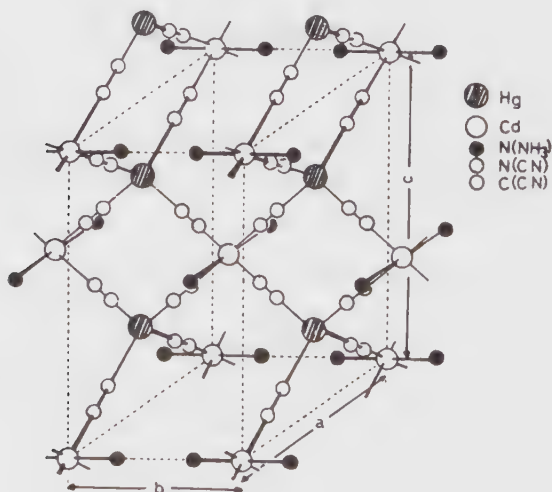


Abb.2: Die Struktur eines Klathrates vom Iwamoto-Typ:

$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, ohne Gastmoleküle und Wasserstoffatome an Ammoniak [78]

Zusammenstellung der bekannten Klathratverbindungen:

Hofmann-Typ : M' = Ni, Pd, Pt [60]

M(diam)M'- G	Symmetrie	a	b	c	μ_{off}	Farbe
Mn(NH ₃) ₂ Ni-Bz	tetragonal	7.46	-	8.38	6.16	schwach gelb
-An	"	7.53	-	9.06	6.51	" "
Fe(NH ₃) ₂ Ni-Bz	"	7.34	-	8.31	5.34	gelb
-An	"	7.30	-	9.18	5.92	"
Co(NH ₃) ₂ Ni-Bz	"	7.34	-	8.34	4.88	rosa
-An	"	7.31	-	9.14	5.21	"
Ni(NH ₃) ₂ Ni-Bz	"	7.24	-	8.28	3.20	schwach violett
-An	"	7.29	-	9.33	3.40	" "
-Pyr	"	7.24	-	7.98	-	" "
Cu(NH ₃) ₂ Ni-Bz	"	7.39	-	8.29	1.97	grau-grün
-An	orthorhomb.	7.27	6.84	8.81	1.98	dunkelgrün
-Pyr	tetragonal	7.40	-	7.97	2.5?	"
-Thp	"	7.40	-	8.09	-	schwach grün
Zn(NH ₃) ₂ Ni-Bz	"	7.39	-	8.29	dia- magn.	hellgelb
Cd(NH ₃) ₂ Ni-Bz	"	7.64	-	8.37	"	"
-An	"	7.56	-	8.66	"	"
-Pyr	"	7.61	-	8.13	"	"
-Thp	"	7.60	-	8.22	"	"
Cd(en)Ni -Bz	"	7.63	-	7.97		gelb
Ni(NH ₃) ₂ Pd-Bz	"	7.44	-	8.39	3.06	schwach violett
Pt-Bz	"	7.42	-	8.29	3.16	" "
Cu(NH ₃) ₂ Pd-Bz	"	7.58	-	8.29	1.78	himmelblau
Pt-Bz	"	7.58	-	8.25	1.76	"
Zn(NH ₃) ₂ Pd-Bz	"	7.58	-	8.32	dia- magn.	weiß
Pt-Bz	"	7.64	-	8.24	"	"
Cd(NH ₃) ₂ Pd-Bz	"	7.77	-	8.38	"	"
-An	"	7.81	-	8.65	"	"
Pt-Bz	"	7.78	-	8.29	"	"
Cd(en)Pd -Bz	"	7.77	-	8.00		"

Bz = Benzol, An = Anilin, Pyr = Pyrrol, Thp = Thiophen
en = Aethylendiamin

Iwamoto-Typ : $M' = \text{Cd, Hg}$

$M(\text{diam})M'-G$	Symmetrie	a	b	c	Farbe	Lit.
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg-Bz}$	pseudotetragonal (triklin)	8.53	-	14.62		[78]
$\text{Cd}(\text{en})\text{Hg-Bz}$	pseudotetragonal (orthorhombisch)	8.23	-	15.43		[75]
$\text{Cd}(\text{en})\text{Cd-Bz}$	"	8.27	-	15.50	gelblich	[75]

Aus der vergleichenden Zusammenstellung von Röntgen-Pulverdaten ist klar ersichtlich, dass

- 1) alle Klathratverbindungen desselben Typs isotyp oder zumindest eng verwandte Strukturen aufweisen.
- 2) die Grösse der Gastmoleküle die Schichtebenenabstände (c-Achse) stark beeinflusst,
- 3) sich die Ionenradien der zweiwertigen Metalle strukturell wenig auswirken,
- 4) sich die Schichtabstände in durch Aethyldiamin verknüpften Schichten verkleinern,
- 5) einige Klathratverbindungen mit $M = \text{Cu}$ in der Symmetrie abweichen, oder aber die Einheitszelle in c-Richtung zu verdoppeln ist [76],
- 6) im Iwamoto-Typ sich die Einheitszelle in c-Richtung verdoppelt, wobei infolge der tetraedrischen Koordination der Cyanid-Liganden an M' kein Schichtgitter vorliegt und die Zelle leicht pseudotetragonal verzerrt wird.

Zusammenfassend sei festgehalten:

Einige Strukturen von Klathratverbindungen des Typs

$M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2G$ sind bestimmt, andere durch Indizierung von Pulverdiagrammen als isotyp zugeordnet worden.

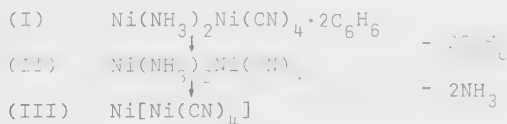
Hofmann-Typ	Iwamoto-Typ
$M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$	$M(diim)M'(CN)_4 \cdot 2G$
Schichtgitter	dreidimensional
nicht verknüpft	en verknüpfend verknüpftes Gitter

Das thermische Verhalten dieser Verbindungen ist hinsichtlich Verlust der Gastmoleküle genau studiert worden, nicht aber die weiteren Zersetzungsstufen des Wirtsgitters selber.

3.3. Vorversuche an $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$

Die Beschreibung der präparativen Darstellung von Pulver und Einkristallen dieser Klathratverbindung sowie der verwendeten Geräte erfolgt im 4. Kapitel "Experimenteller Teil".

Bei der thermischen Zersetzung von $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ sind folgende Stufen zu erwarten:



Erfolgt die Zersetzung in Luft, geht Nickelcyanid in einem weiteren Schritt in $\{NiO\}$ (IV) über. Diese drei Stufen können sowohl bei der Hochtemperatur-Röntgenaufnahme (Abb.3) als auch bei der thermogravimetrischen Zersetzungscurve (Abb.4) beobachtet werden.

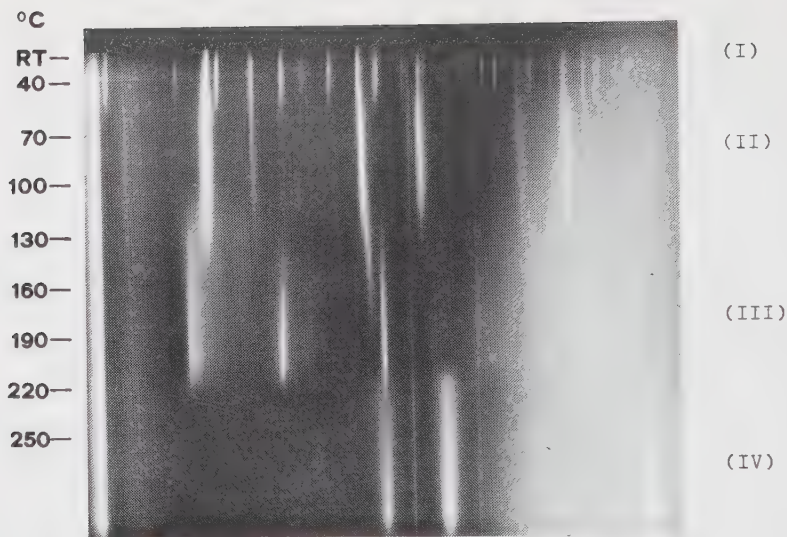


Abb.3: Guinier-Lenné-Aufnahme der Zersetzungsstufen von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, CuK_α -Strahlung, Belichtungszeit 60 Min, Filmgeschwindigkeit 5mm/h

Da die Diffusion des Benzols aus dem Wirtsgitter schon bei Raumtemperatur beginnt, sind Wirtsgitterreflexe bereits zu Beginn beobachtbar, im Gegensatz zur Feststellung von Ohyama [83], dass bei den analogen Klathratverbindungen, wie zum Beispiel $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, die Röntgenaufnahmen bis 130° Celsius, das heisst bis zum Verlust von einem Mol Benzol, unverändert - die Kristallstrukturen also erhalten - bleiben.

Die Aufnahme bestätigt die weitgehende Erhaltung des Wirtsgitters insofern, als dass die durch planare Vernetzung des Doppelcyanides $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ gebildete Schicht (Abb.1) beim Verlust der Gastmoleküle praktisch keine Veränderung erfährt. Die Edukt-Röntgenreflexe mit Index λ gleich Null gehen direkt in entsprechende Produkt-Reflexe über. Senkrecht zu den Schichten,

das heisst in c-Richtung, ändert sich die Struktur jedoch deutlich: Eduktreflexe mit von Null verschiedenem Index l verschwinden.

Beim Verlust der beiden senkrecht zu den Schichten gebundenen Ammoniakmoleküle verschieben sich die Röntgenreflexe. Der d-Wert in [110]-Richtung wird deutlich kleiner, wobei die Abgabe von Ammoniak eventuell in zwei Schritten verläuft. Die 2θ -Werte von Reflexen des Typs (00 l) werden während der Zersetzung kontinuierlich grösser, was auf die Erhaltung der c-Richtung hinweist.

Die dritte Zersetzungsstufe von $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ zu $\{\text{NiO}\}$ in Luft verläuft sprunghaft und stark exotherm.

Die Hochtemperatur-Röntgenaufnahme enthält für die beiden ersten Zersetzungsstufen Hinweise auf klare, metrische Beziehungen zwischen Edukt- und Produktstruktur sowie auf eine teilweise Erhaltung von Edukt-Strukturelementen während der Zersetzung.

Die thermogravimetrische Zersetzungskurve der Klathratverbindung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ weist deutlich vier Stufen auf. Die zwei ersten Stufen entsprechen dem schrittweisen Verlust von zwei Mol Benzol. Die Verhältnisse beim Uebergang von der Benzol- zur Ammoniakabgabe sind auch in der DTG-Kurve (1. Ableitung) nicht klar zu erkennen. Ein Ammoniakverlust in zwei Schritten ist nicht auszuschliessen. Die vierte Stufe entspricht dem Verlust von vier Mol Cyanid - wahrscheinlich als Dicyan -, da als Endprodukt reines Nickel vorliegt. Wird die thermische Zersetzung unter Luft-Atmosphäre durchgeführt, so verläuft die Abspaltung von Ammoniak und Cyanid wesentlich schneller, dabei entsteht Nickeloxid als Endprodukt.

Erste röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestätigen die weitgehende Erhaltung der Schichtstruktur über alle Zersetzungsstufen (Abb. 5 bis 7).

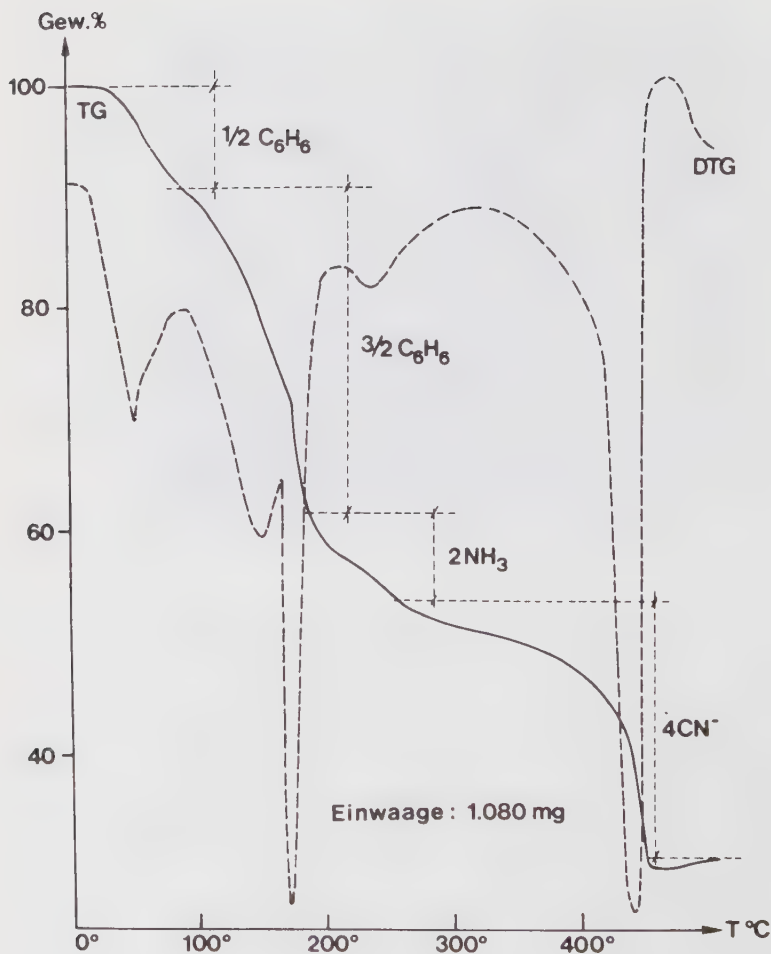
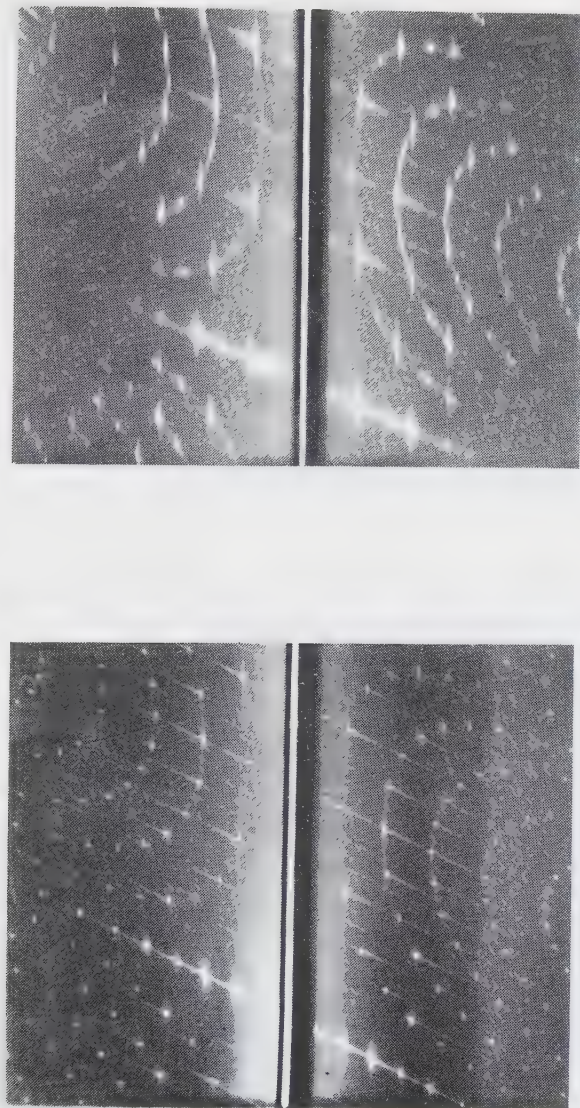


Abb.4: Thermogravimetrische Zersetzungskurve von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; Heizrate $10^\circ/\text{Min}$, Papiervorschub 200 mm/h , in strömendem Stickstoff



$$\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{3h}]{\text{isotherm } 100^\circ\text{C}} \text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4$$

Abb. 5: Weissenberg-Röntgenaufnahmen der ersten Zersetzungsstufe von $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, CuK_α -Strahlung

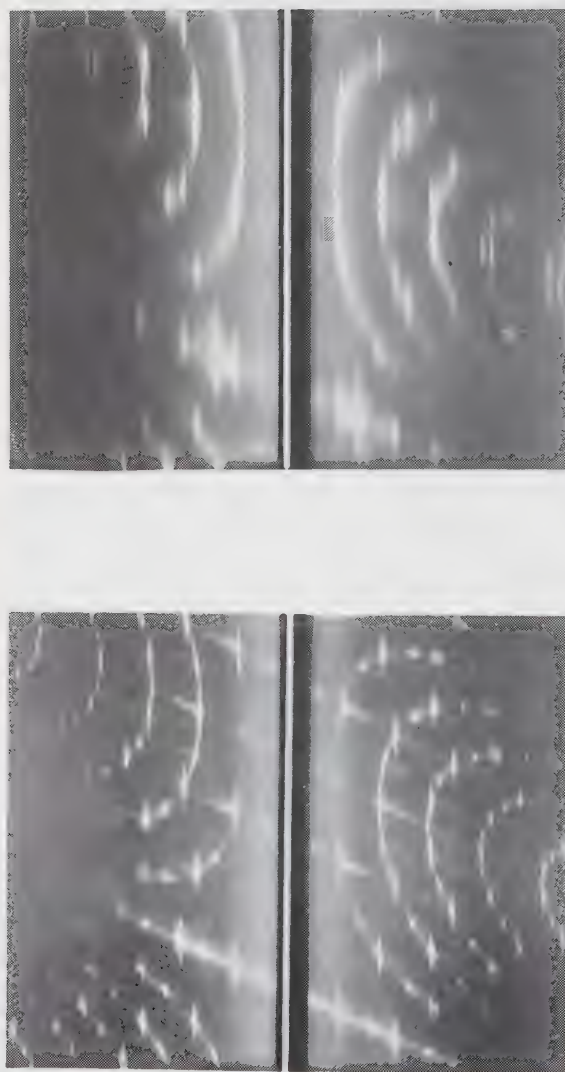
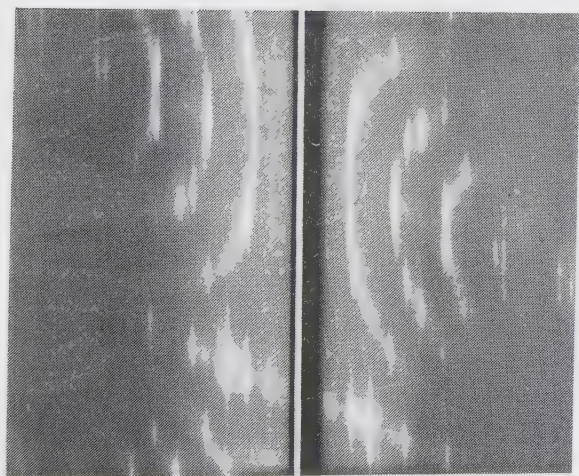


Abb. 6: Weissenberg-Röntgenaufnahmen der zweiten Zersetzungsstufe von $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, CuK_α -Strahlung



isotherm 250°C

3h

NiO

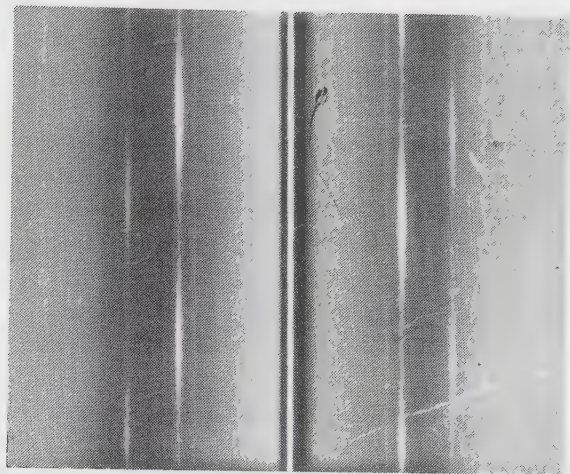


Abb. 7: Weissenberg-Röntgenaufnahmen der dritten Zersetzungsstufe von $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, CuK_α -Strahlung, in Luft

3.4. Neue Verbindungen des Typs $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4$

Das differenzierte thermische Verhalten stöchiometrisch analoger und strukturell isotyper Klathratverbindungen weist auf unterschiedliche Diffusionsabläufe hin, bedingt durch die sich neu ausbildende Produktstruktur.

Für die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen ist es deshalb notwendig, die Strukturen der Wirtsgitterverbindungen zu kennen. Nach Baur und Schwarzenbach [62] lösen sich die Doppelcyanide $M[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ in starkem Ammoniak mit derjenigen Farbe, die der Mischfarbe von $[M(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ entspricht.

Durch Senken des pH-Wertes werden die Bedingungen für die Bildung der Wirtsgitter von Klathraten erreicht:



Raynor und Powell [85] bestimmten die Struktur des Hydrates $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, sowie Rae und Maslen [86] wenig später die Struktur des reinen Wirtsgitters $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.

Aus stark ammoniakalischen Lösungen von Doppelcyaniden kristallisieren bei null Grad Celsius nach Baur und Schwarzenbach die Amin-metall-tetracyanonickelate aus, zum Beispiel:

$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{CN})_4$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der erhebliche Ammoniak-Dampfdruck der Kristalle führt zu einer raschen Verwitterung an der Luft. Der Abbau verläuft bei $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{CN})_4$ über einen Triamin-Komplex, bei $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{CN})_4$ ist hingegen als Zwischenprodukt der Diamin-Komplex bekannt.

Die Existenz analoger Aehtylendiamin-Metallkomplexe ist zu erwarten. So haben Rüegg und Ludi [87] bei tieferen Aehtylendiaminkonzentrationen eine Verbindung $M(\text{en})_2 M'(\text{CN})_4$ mit $M = \text{Ni}$, $M' = \text{Pd}$ erhalten und deren Struktur bestimmt. In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, eine Reihe weiterer Aehtylendiamin-Komplexverbindungen $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4$ herzustellen, wobei folgende gezielte Auswahl getroffen wurde: $M, M' = \text{Ni}, \text{Cd}$.

Zusammen mit den entsprechenden Klathratverbindungen ergibt sich ein abgerundetes System stöchiometrisch analoger Verbindungen. Strukturelle und topotaktische Untersuchungen werden zeigen, ob auch im erweiterten System $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4$ Isotypien vorliegen. Vor allem die Wirtsgitter der Klathratverbindungen interessieren, weichen doch nach Ohyama [83] die thermischen Zersetzungskurven deutlich voneinander ab.

Übersicht: System $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4 \cdot xG$

mit $M, M' = \text{Ni}, \text{Cd}$

diam = NH_3 , en (Aethylendiamin)

G = Benzol, H_2O

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ $\downarrow$ $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ $\downarrow$	$(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ $\downarrow$ $(\text{NH}_3)_2 \text{Ni}(\text{CN})_4^*)$ $\downarrow$ $\text{Cd}(\text{en}) \text{Ni}(\text{CN})_4$	$(\text{NH}_3)_2 \text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ $\downarrow$ $(\text{NH}_3)_2 \text{Cd}(\text{CN})_4^*)$ $\downarrow$ $\text{Cd}(\text{en}) \text{Cd}(\text{CN})_4$
$\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \equiv \text{Ni}(\text{CN})_2$	$\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Cd}[\text{Cd}(\text{CN})_4] \equiv \text{Cd}(\text{CN})_2$
$\text{Ni}(\text{en}) \text{Ni}(\text{CN})_4^*)$ $\uparrow$ $\text{Ni}(\text{en})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Ni}(\text{en})_3 \text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Ni}(\text{en})_3 \text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{en}) \text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Cd}(\text{en})_2 \text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Cd}(\text{en})_3 \text{Ni}(\text{CN})_4$	

Struktur bekannt

Strukturvorschlag von Vegas [88]

Übrige Strukturen

unbekannt

*)

es liegen nur Pulver aus thermischer Zersetzung vor

3.5. Hinweise auf topotaktische Reaktionsabläufe

Im Vorversuch (Zf.3.3.) sind die Erwartungen bezüglich Topotaxie bei der thermischen Zersetzung eines Einkristalls der Klathratverbindung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ erfüllt worden, bleibt doch die Orientierung der Schichten über alle Zersetzungsstufen erhalten und erfolgt selbst der Einbau von Sauerstoff topotaktisch.

Schon unter Zf.3.4. wurde darauf hingewiesen, dass sich im thermischen Verhalten der stöchiometrisch analog zusammengesetzten und strukturell isotypen Klathratverbindungen Unterschiede zeigen. Da die Gastmoleküle in den Wirtsgittern nur sehr schwach gebunden sind, werden bei der thermischen Zersetzung die Diffusionswege durch die sich bildende Produktschicht den Reaktionsablauf weitgehend bestimmen. Die unterschiedlichen Zersetzungskurven für den Verlust der Gastmolekel [83] weisen auf ungleiche Diffusionsbedingungen für die entweichenden Moleküle hin, bedingt durch die Bildung nicht-isotyper Produktstrukturen. Bei bekannten Edukt- und Produktstrukturen erlauben Topotaxiedaten Aussagen über strukturelle Reaktionsmechanismen und sind damit eine wesentliche Hilfe für die Interpretation gemessener kinetischer Daten bei Zersetzungsreaktionen.

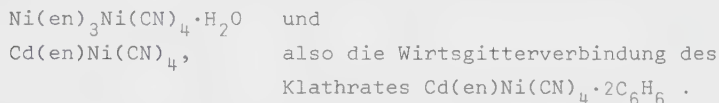
Die in dieser Arbeit ausgewählten Klathrat- und Komplexverbindungen des Systems $\text{M}(\text{diam})_n\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot x\text{G}$ (Zf.3.4.) werden mit grosser Wahrscheinlichkeit alle oben erwähnten Möglichkeiten topotaktischer Reaktionen, bei denen Strukturelemente erhalten bleiben, beinhalten.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Präparatives und Identifikation

Die präparative Darstellung der ausgewählten Klathratverbindungen $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($M, M' = \text{Ni}, \text{Cd}$ und $\text{diam} = 2\text{NH}_3$ oder en) erfolgte nach den entsprechenden Literaturangaben [55, 62, 66].

Durch Stehenlassen von Mutterlaugen wurden dabei zwei in der Literatur noch nicht beschriebene Aethylendiamin-Komplexe gefunden:

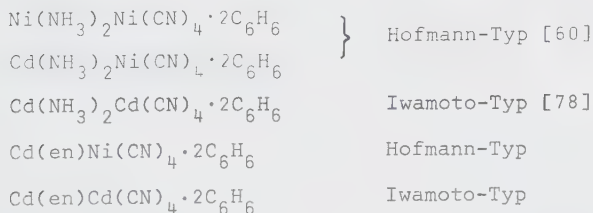


Wie die Uebersicht unter Zf.3.4. zeigt, ist es anschliessend gelungen, Einkristalle weiterer neuer Komplexverbindungen vom Typ $M(\text{en})_nM'(\text{CN})_4$ zu züchten.

Die Identifikation erfolgte mit Hilfe von Pulver-Röntgenaufnahmen, quantitativen Elementaranalysen im Mikro-Massstab und thermogravimetrischen Zersetzungskurven.

4.1.1. Klathratverbindungen $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

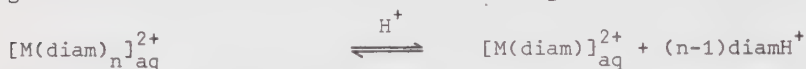
Es wurden Einkristalle der nachfolgenden Klathratverbindungen dargestellt:



Darstellung: Versetzt man bei Raumtemperatur eine 0.1n wässrige Lösung von $\text{K}_2[M'(\text{CN})_4]$ mit einer 0.1n Lösung des Salzes von einem zweiwertigen Metall M, so fällt das Doppelcyanid $M[M'(\text{CN})_4]$ oder dessen Hydrat aus. Dieses löst sich bei Zugabe von Ammoniak oder Aethylendiamin unter Bildung von Ammin- oder Aethylendiamin-Metall-tetracyanometallaten:



Reduziert man den pH-Wert durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure, bis eine leichte Trübung eintritt, so wachsen nach dem Ueberschichten der wässrigen Lösung mit Benzol an den Phasengrenzen Einkristalle der Klathratverbindungen:



Alle Versuche, die zu $Cd(en)Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ stöchiometrisch analoge Klathratverbindung $Ni(en)Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ darzustellen, sind misslungen. Auch die entsprechende Wirtsgitterverbindung konnte bisher nicht einkristallin gezüchtet werden, im Gegensatz zu $Cd(en)Ni(CN)_4$ und $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4$ [86].

Identifikation: Die Daten aus Pulver- und Einkristall-Röntgenaufnahmen der dargestellten Klathratverbindungen stimmen mit den Literaturangaben überein. Das bisher nicht beschriebene $Cd(NH_3)_2Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ ist isotyp zu $Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ (Tab.1).

Klathratverbindung	Lit.	El.zelle (Lit.)		El.Zelle (Exp.)	
		a(Å)	c(Å)	a(Å)	c(Å)
$Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$	[58]	7.24	8.28	7.23	8.30
$Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$	[71]	7.575	8.317*	7.52	8.26
$Cd(en)Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$	[73]	7.675	8.056*	7.65	8.02
$Cd(NH_3)_2Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$	-	-	-	8.53	15.72
$Cd(en)Cd(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$	[75]	8.27	15.50	8.30	15.57

Tab.1: Experimentell bestimmte tetragonale Elementarzellen im Vergleich mit Literaturangaben.

*Einkristall

Die mikroanalytische Bestimmung von C, H und N wird dadurch erschwert, dass das Benzol je nach thermodynamischer Stabilität der Klathratverbindung schon bei Raumtemperatur aus dem Wirtsgitter herausdiffundiert. Die Analysenresultate (Tab.2) sind für die C- und H-Anteile entsprechend zu tief und für den N-Anteil zu hoch im Vergleich mit den theoretischen Werten.

Klathratverbindungen	Molekular-Gewicht	C in %		H in %		N in %	
		exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	411.7	38.97	46.67	3.91	4.41	24.17	20.41
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	465.4	38.75	41.29	3.57	3.90	18.87	18.06
$\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	491.5	41.52	43.95	3.62	4.07	19.34	17.09
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	519.1	32.48	36.99	4.23	3.47	15.96	15.41
$\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	545.2	38.25	39.62	3.47	3.67	15.45	16.18

Tab.2: Mikroanalysenresultate der Klathratverbindungen

$\text{M}(\text{diam})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ mit M, M' = Ni, Cd

Die thermoanalytischen Zersetzungskurven (Abb.8) bestätigen die unterschiedliche Beständigkeit der Klathratverbindungen. Bei einer Heizrate von 5°/Min, Papiervorschub 200 mm/h und Probeneinwaagen im Milligramm-Bereich beginnt die Zersetzung von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ in Luft schon bei Raumtemperatur. Die prozentualen Gewichtsverluste sind in Tab.3 zusammengestellt. Die zum Teil nahe aufeinanderfolgenden oder sich überlappenden Zersetzungsstufen erschweren die experimentelle Auswertung; die Uebereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten liegt jedoch durchaus innerhalb der Mess- und Auswertegenauigkeit.



Abb. 8: Thermogravimetrische Zersetzungskurven von Einkristallen der Klatrathverbindungen; Heizrate 5°/Min, Papiervorschub 200 mm/h, in Luft

Klathratverbindung	Reaktions- schritt	Zersetzungsintervall [°C]	Molekulare Veränderungen	Gewichtsverlust in % der Einwaage	
				exp.	theor.
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	I + II III IV	RT bis 190° 190° bis 265° 265° bis 365°	- $2\text{C}_6\text{H}_6$ - 2NH_3 - 4CN , + 10_2	38.1	37.89
				8.3	8.26
				19.4	17.49
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	I + II III	80° bis 190° 280° bis 355°	- $2\text{C}_6\text{H}_6$, - 2NH_3 - 4CN , + 10_2	40.0	40.83
				15.6	15.47
$\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	I II III	RT bis 100° 265° bis 310° 310° bis 330°	- $2\text{C}_6\text{H}_6$ - en - 4CN , + 10_2	31.9	31.74
				10.5	12.21
				15.9	14.65
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	I + II III	30° bis 95° 160° bis 330°	- $2\text{C}_6\text{H}_6$, - 2NH_3 - 4CN , + 10_2	35.6	36.60
				14.5	13.87
$\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	I II III	60° bis 100° 160° bis 270° 270° bis 360°	- $2\text{C}_6\text{H}_6$ - en - 4CN , + 10_2	26.7	28.61
				11.4	11.00
				13.0	13.21

Tab.3: Vergleich der theoretischen und experimentellen Gewichtsverluste bei der thermischen Zersetzung von Klathratverbindungen mit M, M' = Ni, Cd, in Luft

4.1.2. Verbindungen des Typs $M(en)_n M'(CN)_4$ mit $n = 1, 2, 3$

Die thermogravimetrische Zersetzungskurve eines Einkristalls der neu gefundenen Komplexverbindung $Ni(en)_3Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (Abb.9) weist auf die Existenz folgender Zwischenprodukte hin:

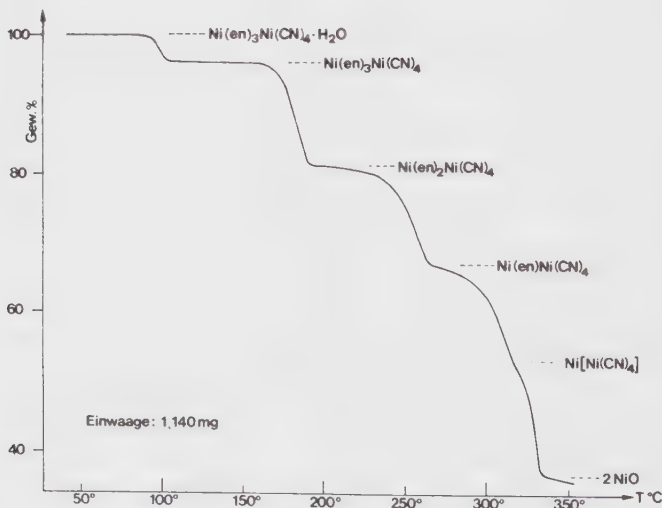
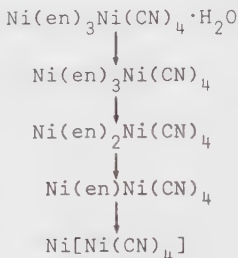
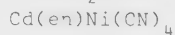
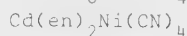
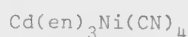
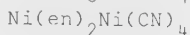
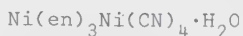
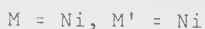


Abb.9: Thermogravimetrische Zersetzungskurve der neuen Komplexverbindung $Ni(en)_3Ni(CN)_4 \cdot H_2O$; Heizrate $5^\circ/\text{Min}$, Papieranschub 200 mm/h , in Luft

Für M, M' = Ni, Cd konnten Einkristalle der nachfolgenden neuen Verbindungen aus wässriger Lösung gezüchtet werden:



Darstellung:

Die Doppelcyanid-Niederschläge $M[M'(\text{CN})_4]$ werden in wenig Wasser bei 80°C unter Zugabe von Äthylendiamin gelöst.

$\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Cd(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ -Einkristalle wachsen nach längerem Stehenlassen der Lösungen. Durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Salzsäure wird der pH-Wert schrittweise um eine Einheit gesenkt. Nach dem Einengen der Lösungen im Wasserbad bei 80°C wachsen Einkristalle von $\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$, $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ und Cd(en)Ni(CN)_4 .

Die gleichen Komplexverbindungen lassen sich auch darstellen, indem Aufschlämmungen der Doppelcyanid-Niederschläge tropfenweise mit Äthylendiamin versetzt werden. Nach dem Abfiltrieren wachsen in den überstehenden Lösungen je nach Äthylendiaminkonzentrationen Einkristalle mit $n = 1, 2$ oder 3 .

Durch analoges Vorgehen mit Methanol als Lösungsmittel und mit festem Doppelcyanid, gewonnen aus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, konnten auch Einkristalle der wasserfreien Verbindung $\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ erhalten werden. Ni(en)Ni(CN)_4 konnte bisher nicht einkristallin dargestellt werden, da sich $\text{Ni}[\text{Ni(CN)}_4]$ in Methanol mit kleiner Äthylendiaminkonzentration sehr schlecht löst. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, dass es noch nicht gelungen ist, Einkristalle des Cyanides $\text{Ni}[\text{Ni(CN)}_4]$ beziehungsweise Ni(CN)_2 zu züchten.

Identifikation:

Für die Identifikation der neu dargestellten Komplexverbindungen des Typs $M(\text{diam})_n M'(\text{CN})_4$ wurden in erster Linie thermogravimetrische Zersetzungskurven in Kombination mit Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen herangezogen.

Die mikroanalytischen Bestimmungen der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteile stimmen mit den theoretischen Werten überein (Tab.4).

Komplexverbindung	Molekular-Gewicht	C in %		H in %		N in %	
		exp.	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.
$\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	419.8	28.55	28.61	6.28	6.24	33.09	33.37
$\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$	401.8	28.76	29.89	5.24	6.02	34.07	34.86
$\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$	341.7	27.97	28.12	4.37	4.72	33.06	32.79
$\text{Cd(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$	455.5	26.26	26.37	5.19	5.31	30.47	30.75
$\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$	395.4	25.36	24.30	4.41	4.05	28.72	28.35
Cd(en)Ni(CN)_4	335.3	21.43	21.49	2.40	2.40	25.32	25.07

Tab.4: Mikroanalyseresultate der Komplexverbindungen

$\text{M(en)}_3\text{M' (CN)}_4$ mit M, M' = Ni, Cd

Die thermogravimetrischen Zersetzungskurven in Luft zeigen deutlich einen schrittweisen Abbau der Komplexverbindungen bis zum Oxid (Abb.10 und 11). Die experimentell bestimmten Gewichtsverluste stimmen gut mit den theoretisch berechneten überein (Tab.5 und 6).

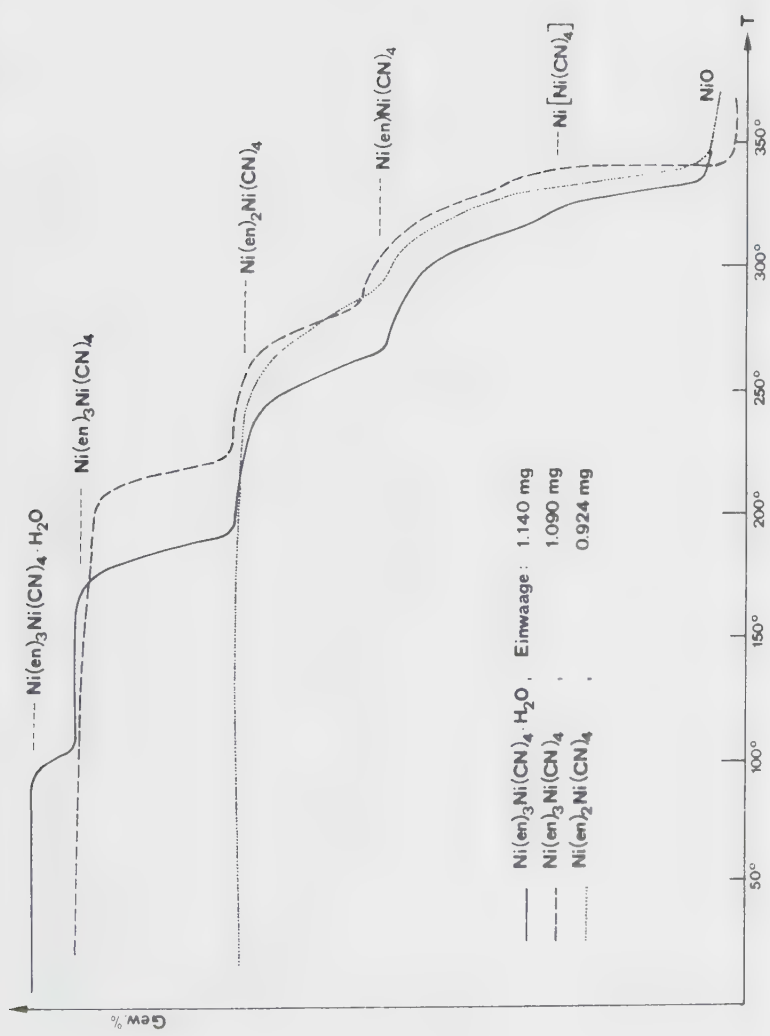


Abb.10: Thermogravimetrische Zersetzungskurven von Einkristallen der Komplexverbindungen;
Heizrata 50/Min, Papiervorschub 200 mm/h, in Luft

Komplexverbindung	Reaktions- schritt	Zersetzungsintervall [°C]	Molekulare Veränderungen	Gewichtsverlust in % der Einwäge	
				exp.	theor.
$\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	100° bis 115°	- H_2O	3.9	4.29
	II	170° bis 205°	- en	14.5	14.29
	III	230° bis 275°	- en	14.5	14.29
	IV	275° bis 330°	- en	14.0	14.29
	V	330° bis 345°	- $4\text{CN}, + 10_2$	17.1	17.15
$\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$	I	175° bis 220°	- en	15.4	14.93
	II	230° bis 285°	- en	13.9	14.93
	III	285° bis 325°	- en	14.9	14.93
	IV	325° bis 340°	- $4\text{CN}, + 10_2$	17.8	17.92
$\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$	I	230° bis 310°	- en	17.3	17.56
	II	310° bis 355°	- en	37.8	17.56
	III		- $4\text{CN}, + 10_2$		

Tab.5: Vergleich der theoretischen und experimentellen Gewichtsverluste bei der thermischen Zersetzung von Komplexverbindungen des Typs $\text{Ni(en)}_n\text{Ni(CN)}_4$, in Luft

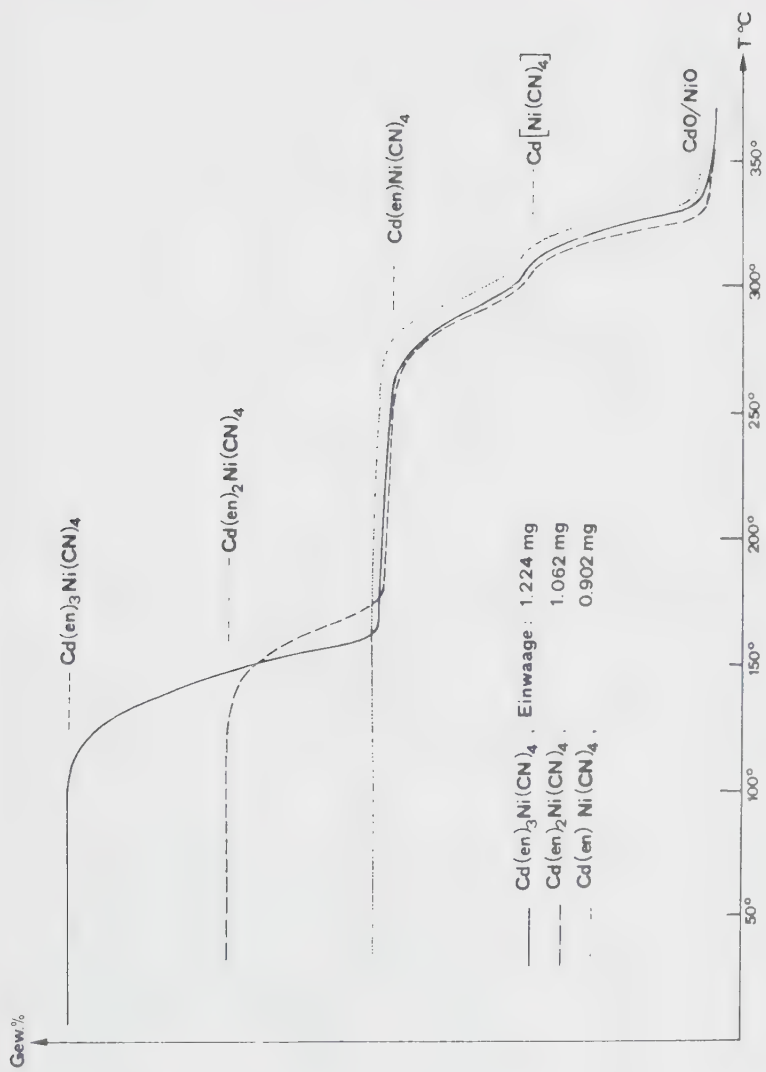


Abb. 11: Thermogravimetrische Zersetzungskurven von Einkristallen der Komplexverbindungen; Heizrate 5°/Min, Papiervorschub 200 mm/h, in Luft

Komplexverbindung	Reaktions- schritt	Zersetzungsintervall [°C]	Molekulare Veränderungen	Gewichtsverlust in % der Einwaage	
				exp.	theor.
$\text{Cd(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$	I	} 100° bis 170°	- en	} 26.2	13.17
	II		- en		13.17
	III		- en		13.17
	IV		- 4CN, + 10 ₂		15.81
$\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$	I	120° bis 185°	- en	15.3	15.17
	II	250° bis 310°	- en	14.1	15.17
	III	310° bis 340°	- 4CN, + 10 ₂	18.4	18.21
Cd(en)Ni(CN)_4	I	260° bis 315°	- en	16.6	17.89
	II	315° bis 340°	- 4CN, + 10 ₂	21.6	21.47

Tab.6: Vergleich der theoretischen und experimentellen Gewichtsverluste bei der thermischen Zersetzung von Komplexverbindungen des Typs $\text{Cd(en)}_n\text{Ni(CN)}_4$, in Luft

4.2. Apparatives

4.2.1. Röntgenbeugung

Die Röntgen-Pulverdiagramme wurden auf einer fokussierenden Guinier-Kamera FR 552 (Firma Nonius, Delft/NL) mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen und durch Beimengen von reinstem Kaliumchlorid zur Probensubstanz geeicht. Die bereits bei Raumtemperatur beginnende Zersetzung der Klathratverbindungen wurde durch das Einbetten der Substanzen in Bedacrylharz oder Nagellack verhindert. Die Belichtungszeit betrug jeweils 90 Minuten.

Die Reflexlagen der neuen Komplexverbindungen des Typs $\text{M}(\text{en})_n\text{M}'(\text{CN})_4$ wurden auf 0.05 mm genau ermittelt und die relativen Intensitäten auf dem Röntgenfilm mit einem Mikrodensitometer Mk III CS (Joyce-Loebl) gemessen. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte schliesslich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (CDC-6400/6500 Rechenanlage, ETH Zürich).

Hochtemperatur-Pulverröntgen-Aufnahmen wurden auf einer fokussierenden Guinier-Lenné-Kamera (Firma Nonius, Delft/NL) mit CuK_{α} -Strahlung aufgenommen. Die sich leicht zersetzenden Klathratverbindungen wurden in Nagellack eingebettet und auf einem feinmaschigen Platin-Netzchen präpariert. Die genauen Aufnahmebedingungen - Aufheiz- und Filmgeschwindigkeit, Schlitzbreite, Belichtungszeit, Atmosphäre - werden bei jeder Aufnahme speziell angegeben.

Einkristallaufnahmen erfolgten auf einer Weissenberg-Kamera (Firma Nonius, Delft/NL) mit CuK_{α} -Strahlung und auf einer Präzessions-Kamera nach Bürger (Firma Nonius, Delft/NL oder Firma Stoe & Cie., Darmstadt/D) mit MoK_{α} -Strahlung. Für Topotaxie-Untersuchungen wurden orientierte Edukt-Einkristalle auf einer Guinier-Einkristall-Kamera 631 (System Huber) stufenweise zer-
setzt.

Mit einem Vierkreis-Diffraktometer Picker FACS-I, mit Graphit-Monochromator und MoK_α -Strahlung (Picker Instruments, Cleveland USA), wurden die Einkristalldaten für die Strukturbestimmung (X-Ray-Programm, CDC-6400/6500 Rechenanlage, ETH Zürich) zweier neuer Komplexverbindungen aufgenommen.

4.2.2. Thermoanalyse

Zur thermoanalytischen Untersuchung von Zersetzungsreaktionen an Einkristallen standen eine Thermowaage TGS-2 und ein DSC-2-Gerät (beide Perkin Elmer, Connecticut/USA) zur Verfügung. Genaue Versuchsdaten - Aufheiz- und Papiervorschubgeschwindigkeit, Einwaage, Atmosphäre - werden bei den einzelnen Messresultaten angeführt.

4.2.3. Elektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten in einem Elektronenmikroskop HITACHI HU 125-S, wobei die feinkristallinen Proben aus Suspensionen auf Kupfernetzchen gebracht wurden und die Beschleunigungsspannung 75 kV betrug.

Nach erfolgter thermischer Zersetzung wurden die morphologischen Veränderungen der Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop Stereoscan S I (Cambridge Instruments) aufgenommen.

5. ERGEBNISSE

5.1. Klathratverbindungen $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

5.1.1. Thermisches Verhalten

Die thermoanalytischen Zersetzungskurven von Einkristallen der stöchiometrisch analogen, isotypen Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ zeigen deutlich unterschiedliche Formen (Abb.12).

Der Verlust der Benzol-Gastmoleküle erfolgt bei $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ im Gegensatz zu $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ in zwei Schritten. Die erste Stufe entspricht dem Verlust von 1/2 Mol Benzol, die zweite von 1 1/2 Mol, wobei die Reaktion am Ende auffallend schnell abläuft.

Der Ammoniakverlust setzt bei $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und bei $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ unmittelbar anschliessend an die Benzolabgabe ein, erstreckt sich aber für $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ über ein wesentlich grösseres Temperaturintervall und wird dadurch deutlich vom ersten Zersetzungsschritt getrennt. Bei $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ist diese zweite Stufe kaum von der ersten getrennt, was darauf hinweist, dass eine Verbindung $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ im Gegensatz zu $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ zumindest unter diesen Bedingungen nicht stabil ist. Damit werden die Untersuchungen von Baur und Schwarzenbach [62] bestätigt, wonach nur ein Triamminkomplex $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ als Zwischenstufe beim Abbau des Hexamminkomplexes $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6\text{Ni}(\text{CN})_4$ existiert. $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einkristalle konnten in der Folge denn auch dargestellt werden, und ihre thermische Zersetzung zeigt nur eine einzige Stufe, die dem gleichzeitigen Verlust aller drei Ammoniakmoleküle entspricht (Abb.13).

Bei der Klathratverbindung des Hofmann-Typs $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ mit Aethylendiamin anstelle von zwei Ammoniak beginnt die Diffusion von Benzol aus dem Wirtsgitter schon bei Raumtemperatur und läuft sehr rasch ab. Die zweite Zersetzungsstufe, der Verlust von Aethylendiamin, setzt bei höheren Temperaturen (Tab.3) ein, was bedeutet, dass das Wirtsgitter $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ besonders stabil sein muss.

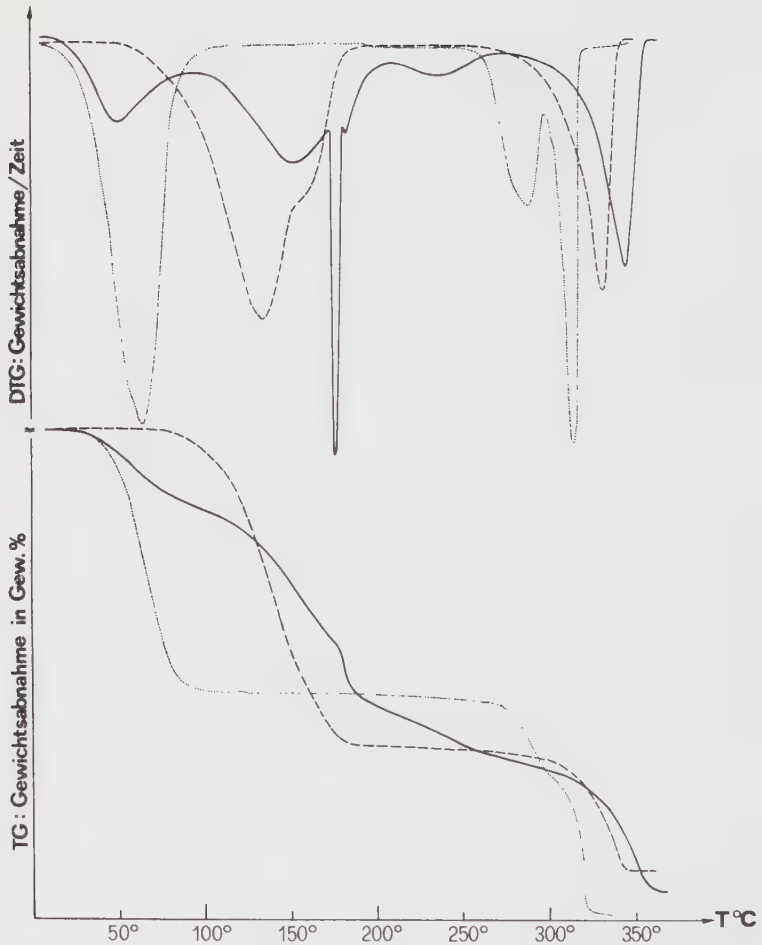


Abb.12: Zersetzungskurven von Einkristallen der Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ

————— $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, Einwaagen: 1.080 mg
 - - - - - $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, 1.226 mg
 $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, 1.287 mg
 Heizrate 5 $^{\circ}/\text{Min}$, Papiervorschub 200 mm/h, in Luft

Die Zersetzung der Cyanide zu den Oxiden erfolgt bei Temperaturen ab 280°C an Luft stark exotherm, im Stickstoffstrom unter Bildung der Metalle Nickel und/oder Cadmium endotherm. Um ein Verdampfen von metallischem Cadmium (Schmelzpunkt bei 320.9°C) zu verhindern, wurden in der Folge alle Zersetzungsreaktionen an Luft oder aber unter Stickstoff nur bis zu Temperaturen unterhalb der Cyanid-Zersetzung durchgeführt.

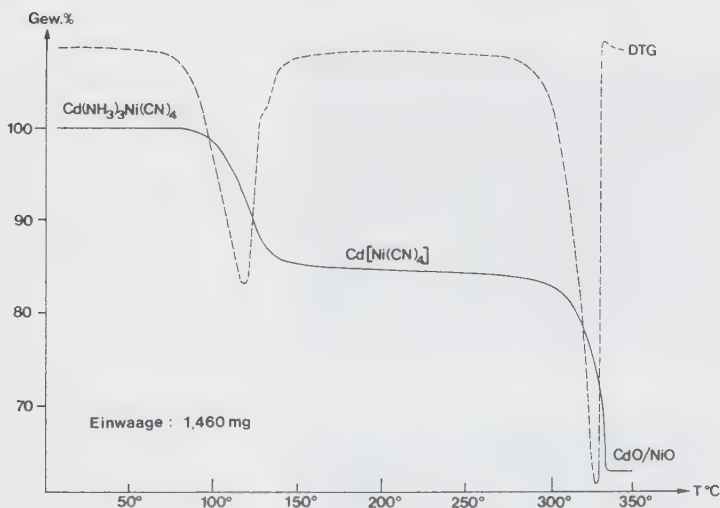


Abb.13: TG-Zersetzungscurve der Komplexverbindung $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3\text{Ni}(\text{CN})_4$, Heizrate 5°/Min, Papiervorschub 200 mm/h, an Luft

Die Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ (Abb.14) bestätigen die Resultate der thermogravimetrischen Untersuchungen. Um bei einer Belichtungszeit von 60 Minuten den Benzolverlust verfolgen zu können, wurden die Klathrateinkristalle unter Benzol in einer Reibschale zerkleinert und das Pulver anschliessend in Nagellack eingebettet auf ein Platinnetzchen aufgetragen.

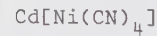
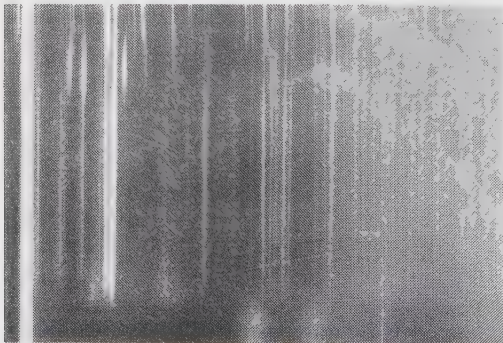
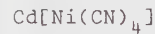
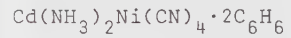
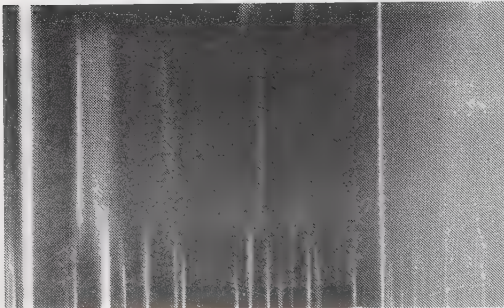
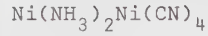
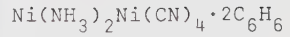
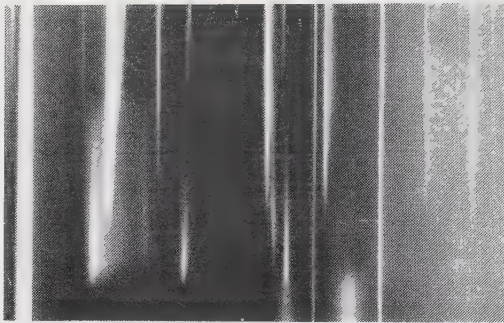


Abb. 14: Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ $\text{M}(\text{diam})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; Heizrate $0.25^\circ/\text{Min}$, Belichtungszeit 60 Min, Filmgeschwindigkeit 5 mm/h, Schlitzbreite 5 mm, CuK_α -Strahlung

Die thermogravimetrischen Zersetzungskurven der stöchiometrisch analogen Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ (Abb.15)

$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ unterscheiden sich darin, dass $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ Benzol und Ammoniak in einem Schritt verliert, $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ hingegen zuerst Benzol und erst bei deutlich höherer Temperatur Aethylendiamin in zwei Stufen abgibt.

Die Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen (Präparation analog den Hofmann-Typ-Verbindungen) der Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ bestätigen die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen (Abb.16).

Zusammenfassend kann das thermische Verhalten der ausgewählten Klathratverbindungen wie folgt beschrieben werden:

- 1) Der Benzolverlust tritt je nach Stabilität des Klathrats im Temperaturbereich ab Raumtemperatur bis gegen 150°C ein und verläuft mit Ausnahme von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ in einer Stufe.
- 2) Der Ammoniakverlust schliesst unmittelbar an, wobei nur bei der Nickelammin-Verbindung eine abgetrennte Stufe zu erkennen ist, sowohl bei der thermogravimetrischen Zersetzungskurve als auch auf der Hochtemperatur-Röntgenaufnahme. Der Aethylendiaminverlust setzt für $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ bei deutlich tieferen Temperaturen ein als für $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und verläuft bei ersterer zudem in zwei Stufen.
- 3) Die Zersetzung der Cyanide in Luft-Atmosphäre beginnt für Cadmiumcyanid früher als bei Anwesenheit von Nickel neben Cadmium oder bei der reinen Nickelverbindung, verläuft aber weniger stark exotherm.



Abb.15: Zersetzungskurven von Einkristallen der Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ

— $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, Einwaagen: 1.240 mg
 - - - $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, 1.470 mg
 Heizrate 5°/Min, Papiervorschub 200 mm/h, in Luft

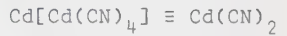
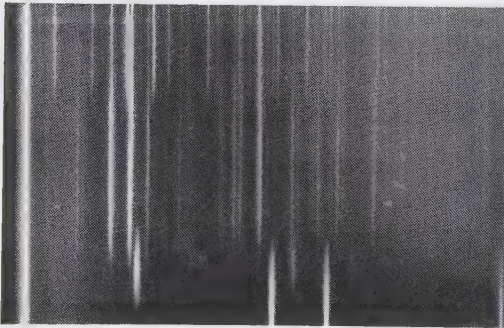
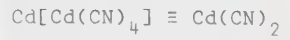


Abb.16: Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ $\text{Cd}(\text{diam})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; Heizrate $0.25^\circ/\text{Min}$, Belichtungszeit 60 Min, Filmgeschwindigkeit 5 mm/h, Schlitzbreite 5 mm, CuK_α -Strahlung

5.1.2. Strukturelle Untersuchungen

Um beim Ablauf von Zersetzungsreaktionen Aussagen über den strukturellen Mechanismus machen zu können, müssen sowohl die Edukt- als auch die Produktstrukturen bekannt sein.

Klathratverbindungen $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$:

Die Strukturen der ausgewählten Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ sind in der Literatur beschrieben. Die kristallographischen Daten der isotypen Schichtgitter sind in Tab.7 zusammengestellt. Eigene röntgenographische Untersuchungen an Pulvern und Einkristallen stimmen mit den Literaturangaben überein.

Klathratverbindung	Lit.	Zelle a c	Raum- gruppe	Z	R-Wert [Lit.]
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	[58]	7.242 8.277	P4/m	1	-
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	[72]	7.575 8.317	P4/m	1	0.118
$\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	[74]	7.675 8.056	P4/m	1	0.089

Tab.7: Strukturdaten der Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ

$M(\text{diam})M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; M = Ni oder Cd, M' = Ni und

(diam) = 2NH_3 , Äthylendiamin

Die Strukturen der ausgewählten Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ (M = M' = Cd) sind nicht bestimmt worden. In der Literatur wird jedoch die Struktur von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ [78] beschrieben mit dem Hinweis, dass alle entsprechenden Verbindungen zweiwertiger Metalle M' mit bevorzugt tetraedrischer Koordination dem gleichen Strukturprinzip gehorchen.

Die Elementarzelle der neuen Klathratverbindung $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ wurde mit Hilfe von Pulver- und Einkristall-Röntgenaufnahmen bestimmt. Ein Vergleich der Einkristalldaten mit den beschriebenen analogen Verbindungen vom Iwamoto-Typ (Tab.8) weist auf isotype Strukturen hin. Das Pulverröntgendiagramm deutet jedoch analog zur Ammoniakverbindung $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ [78] auf pseudotetragonale Symmetrien hin. Die geringe Aufspaltung vieler Reflexe verlangt eine Indizierung im triklinen System mit Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Abb.17 und Tab.9). Die aus Pulverdaten bestimmten und verfeinerten Gitterkonstanten sind (Vergleich mit Strukturdaten von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$):

a =	$8.608 \pm 0.007 \text{ \AA}$	($8.534 \pm 0.005 \text{ \AA}$)
b =	$8.614 \pm 0.007 \text{ \AA}$	($8.537 \pm 0.005 \text{ \AA}$)
c =	$14.662 \pm 0.009 \text{ \AA}$	($14.619 \pm 0.008 \text{ \AA}$)
α =	$90.2 \pm 0.1^\circ$	($90.5 \pm 0.1^\circ$)
β =	$89.1 \pm 0.1^\circ$	($89.2 \pm 0.1^\circ$)
γ =	$89.3 \pm 0.1^\circ$	($89.3 \pm 0.1^\circ$)

Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
Z	2	2

Die angegebene triklin Zelle ist nicht einfach primitiv. Sie wurde so gelegt, um den direkten Vergleich mit der pseudotetragonalen Zelle zu ermöglichen.

Klathratverbindungen	Lit.	pseudotetragonale Zelle		Z	wahre Symmetrie
		a	b		
$\text{Cd}(\text{en})\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	[75]	8.23	15.30	2	orthorhomb.
$\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	[75]	8.27	15.50	2	orthorhomb.
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	[78]	8.54	14.62	2	triklin
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	diese Arbeit	8.53	14.62	2	triklin

Tab.8: Einkristalldaten der Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ $\text{M}(\text{diam})\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$; M = Cd, M' = Hg, Cd und (diam) = 2NH_3 , Aethylendiamin

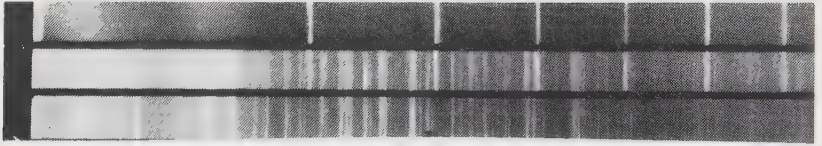


Abb.17: Pulver-Röntgenaufnahme von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$,
 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, interne Eichung mit KCl

Bei kleinen 2θ -Werten sind einige Reflexe nur mit der triklinen Zelle indizierbar, bei grossen 2θ -Werten sind einem Reflex mehrere Miller'sche Indizes hkl zuzuordnen.

Tab.9: Indiziertes Pulver-Röntgendiagramm von
 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
10.26	45	8.614	8.613	80	80.0	0 1 0
			8.606		80.1	1 0 0
11.84	65	7.466	7.471	106	106.3	1 0 1
11.97	50	7.387	7.374	109	109.1	1 0 $\bar{1}$
15.66	35	5.654	5.668	186	184.7	1 1 1
			5.636		186.8	1 1 $\bar{1}$
15.76	30	5.618	5.622	188	187.7	1 0 2
			5.620		187.8	1 $\bar{1}$ 1
15.93	5	5.559	5.568	192	191.4	$\bar{1}$ 1 1
			5.539		193.4	1 0 $\bar{2}$
18.76	100	4.726	4.718	266	266.4	1 1 2
18.87	100	4.699	4.698	269	268.9	1 $\bar{1}$ 2
19.02	25	4.662	4.682	273	270.7	1 1 $\bar{2}$
19.13	65	4.635	4.637	276	276.0	$\bar{1}$ 1 2
20.55	50	4.318	4.307	318	319.9	0 2 0
20.63	80	4.302	4.303	321	320.4	2 0 0
20.74	5	4.279	4.277	324	324.3	1 0 3
21.00	45	4.227	4.222	332	332.8	1 0 $\bar{3}$

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h, k, l
22.97	20	3.868	3.870	396	396.1	1 2 0
			3.868		396.5	2 1 0
23.20	15	3.831	3.833	404	403.9	1 $\bar{2}$ 0
			3.831		404.2	2 $\bar{1}$ 0
24.09	15	3.691	3.693	435	435.0	$\bar{2}$ 1 1
			3.687		436.5	2 0 $\bar{2}$
24.20	40	3.675	3.665	439	441.7	0 0 4
26.00	30	3.424	3.427	506	505.1	1 2 2
26.28	<5	3.388	3.391	517	516.1	1 0 4
26.39	10	3.374	3.377	521	520.2	1 0 $\bar{4}$
27.41	15	3.251	3.254	561	560.3	2 0 3
27.75	15	3.212	3.206	575	577.3	2 0 $\bar{3}$
28.66	<5	3.112	3.117	613	610.8	$\bar{1}$ 1 4
29.24	<5	3.052	3.051	637	637.5	2 1 3
29.36	25	3.039	3.039	642	642.5	1 2 3
			3.037		643.1	2 $\bar{1}$ 3
29.53	30	3.022	3.026	650	648.0	2 $\bar{2}$ 0
			3.016		652.3	2 1 $\bar{3}$
29.84	10	2.992	2.993	663	662.2	2 2 $\bar{1}$
			2.993		662.3	$\bar{2}$ 1 3
31.21	50	2.863	2.871	724	719.7	0 3 0
			2.869		720.9	3 0 0
31.33	40	2.853	2.834	729	738.7	2 2 2
31.74	40	2.817	2.818	748	747.2	2 2 $\bar{2}$
31.86	55	2.806	2.810	753	751.3	2 $\bar{2}$ 2
			2.807		752.7	3 0 $\bar{1}$
32.12	40	2.784	2.784	765	765.6	$\bar{2}$ 2 2
32.26	40	2.773	2.772	772	771.9	0 1 5
			2.770		773.4	2 0 $\bar{4}$
33.50	65	2.673	2.670	831	832.3	0 3 2
33.76	50	2.653	2.653	843	843.0	1 1 5
			2.653		843.2	1 $\bar{1}$ 5

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
34.11	25	2.626	2.625	860	861.0	$\bar{1}$ 1 5
35.11	50	2.554	2.556	910	907.9	3 $\bar{1}$ 2
			2.552		911.1	1 $\bar{3}$ 2
35.52	50	2.525	2.531	930	926.3	$\bar{3}$ 1 2
36.12	10	2.485	2.490	961	956.6	3 0 3
			2.480		964.9	0 3 $\bar{3}$
36.52	10	2.458	2.458	982	982.1	3 0 $\bar{3}$
37.53	10	2.394	2.398	1035	1031.8	3 1 3
38.00	55	2.366	2.368	1060	1057.9	2 3 $\bar{1}$
			2.366		1060.3	3 2 $\bar{1}$
38.30	45	2.348	2.350	1076	1074.3	2 1 5
			2.349		1075.0	3 $\bar{2}$ 1
			2.349		1075.4	2 $\bar{3}$ 1
			2.349		1075.5	2 $\bar{2}$ 4
			2.348		1075.9	0 1 6
38.87	25	2.315	2.318	1107	1103.9	$\bar{2}$ 2 4
			2.318		1104.7	$\bar{1}$ 2 5
			2.312		1110.3	$\bar{2}$ 1 5
39.50	25	2.279	2.286	1142	1135.4	2 3 2
			2.279		1142.4	2 3 $\bar{2}$
39.66	30	2.271	2.275	1151	1146.6	3 2 $\bar{2}$
			2.269		1152.9	3 $\bar{2}$ 2
39.96	10	2.254	2.256	1168	1165.7	0 3 4
			2.255		1166.4	$\bar{1}$ 1 6
			2.252		1170.0	$\bar{2}$ 3 2
41.98	35	2.150	2.153	1283	1279.5	0 4 0
			2.151		1282.2	2 3 $\bar{3}$

Wirtsgitterverbindungen $M(\text{diam})M'(\text{CN})_4$

Die thermische Zersetzung (Zf.5.1.1.) führt im Falle von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ zu den Wirtsgitterverbindungen $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ und $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4$. Im Falle von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ bzw. $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ scheinen analoge Wirtsgitter nicht stabil zu sein, sondern zersetzen sich unter Ammoniakverlust sofort weiter bis zum Cyanid.

Die Struktur des Wirtsgitters $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ ist bekannt [86], nicht aber diejenigen von $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ und $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4$, so dass zur Aufklärung der Edukt-Produkt-Beziehungen beim Benzolverlust der Klathrate vom Hofmann-Typ ($M = M' = \text{Ni}$ bzw.

$M = \text{Cd}$, $M' = \text{Ni}$) die Struktur der neuen Verbindung $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ bestimmt werden musste. Die Abb.18 zeigt die Morphologie von $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einkristallen. Die gedrungenen Bipyramiden sind in [010]-Richtung verlängert.

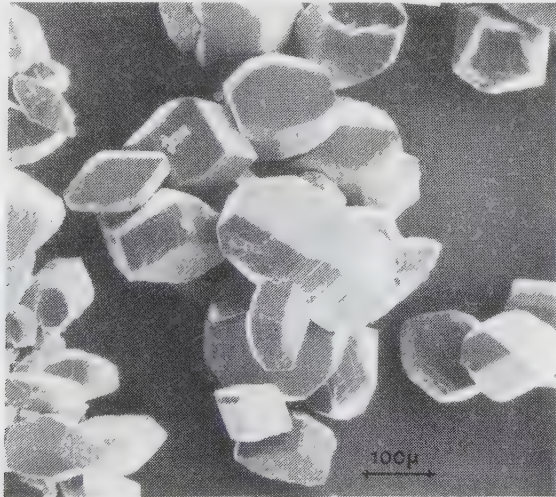


Abb.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ -Einkristallen

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten, der Symmetrie und der Raumgruppe wurden mit Weissenberg-Aufnahmen die Zonen ($h0l$) und ($h1l$), sowie mit Aufnahmen einer Buerger-Präzessions-Kamera die Zonen ($hk0$), ($hk1$) und ($0kl$), ($1kl$) erfasst. Die Auswertung ergab eine orthorhombische Elementarzelle und folgende systematische Auslöschungen:

Beobachtete Reflexe	$h\ k\ l$	keine Bedingungen
	$0\ k\ l$	nur mit $k=2n$
	$h\ 0\ l$	nur mit $l=2n$
	$h\ k\ 0$	nur mit $h+k=2n$

Diese Auslöschungsgesetze entsprechen der Raumgruppe $Pbcn-D_{2h}^{14}$.

Die aus Pulverdaten (Abb.19 und Tab.10) bestimmten und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate rechnerisch verfeinerten Gitterkonstanten sind:

$$\begin{aligned} a &= 9.089 \pm 0.006 \text{ \AA} \\ b &= 10.220 \pm 0.006 \text{ \AA} \\ c &= 11.263 \pm 0.007 \text{ \AA} \end{aligned}$$

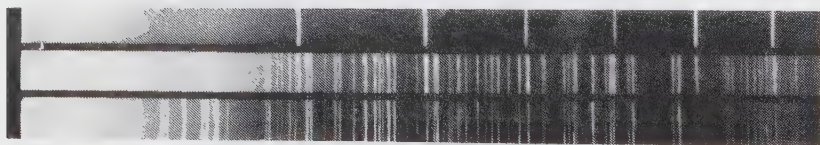


Abb.19: Pulver-Röntgenaufnahme von $Cd(en)Ni(CN)_4$,
 $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung, interne Eichung mit KCl

Tab.10: Indiziertes Pulver-Röntgendiagramm von Cd(en)Ni(CN)_4 ,
 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
13.02	60	6.794	6.792	129	128.6	1 1 0
15.21	55	5.820	5.816	175	175.4	1 1 1
15.69	50	5.643	5.632	186	187.1	0 0 2
17.32	70	5.116	5.110	227	227.2	0 2 0
19.05	65	4.655	4.654	274	274.0	0 2 1
19.50	80	4.548	4.545	287	287.3	2 0 0
20.44	100	4.341	4.335	315	315.7	1 1 2
21.43	35	4.143	4.142	346	345.8	1 2 1
25.14	30	3.539	3.537	474	474.4	2 0 2
25.45	45	3.497	3.497	485	486.1	1 2 2
26.20	30	3.398	3.396	514	514.5	2 2 0
26.62	20	3.346	3.342	530	531.2	2 1 2
27.39	45	3.253	3.251	561	561.3	2 2 1
27.95	25	3.189	3.190	583	583.0	1 3 0
29.10	60	3.066	3.069	631	629.8	1 3 1
29.49	40	3.026	3.026	648	648.1	0 2 3
30.79	10	2.901	2.908	705	701.6	2 2 2
31.11	5	2.872	2.871	719	720.0	1 2 3
31.80	35	2.812	2.813	751	749.9	3 1 1
32.24	20	2.774	2.777	771	770.1	1 3 2
33.57	30	2.667	2.668	834	833.4	3 0 2
33.84	<5	2.647	2.649	847	845.3	2 3 1
34.43	5	2.605	2.601	876	876.9	1 1 4
34.73	70	2.581	2.582	891	890.2	3 1 2
35.13	5	2.552	2.555	911	908.8	0 4 0
35.61	55	2.519	2.519	935	935.4	2 2 3
36.04	55	2.490	2.492	957	955.6	0 4 1
36.37	25	2.468	2.466	974	975.5	0 2 4
36.95	70	2.431	2.431	1004	1004.0	1 3 3
37.51	50	2.396	2.394	1034	1035.6	2 0 4

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
38.69	10	2.325	2.327	1097	1095.9	0 4 2
39.15	<5	2.299	2.294	1123	1124.1	3 1 3
39.65	25	2.271	2.272	1150	1149.1	4 0 0
39.97	<5	2.254	2.254	1168	1167.7	1 4 2
40.66	45	2.217	2.220	1207	1204.4	3 3 1
41.35	30	2.182	2.185	1247	1242.9	2 4 1
41.67	60	2.166	2.168	1265	1262.8	2 2 4
42.20	5	2.140	2.141	1296	1294.5	3 2 3
			2.138		1297.9	1 1 5
42.79	30	2.111	2.112	1331	1329.8	0 4 3
			2.111		1331.3	1 3 4
43.10	10	2.097	2.101	1349	1344.7	3 3 2
43.61	35	2.074	2.076	1380	1376.3	4 2 0
43.69	25	2.070	2.071	1385	1383.2	2 4 2
43.87	15	2.062	2.064	1395	1393.0	4 1 2
			2.063		1394.7	3 0 4
			2.061		1396.4	0 2 5
44.39	35	2.039	2.042	1427	1423.1	4 2 1
44.81	5	2.021	2.022	1453	1451.5	3 1 4
45.50	30	1.992	1.994	1495	1491.9	1 5 0
46.25	20	1.961	1.964	1542	1538.6	1 5 1
46.85	40	1.938	1.939	1578	1578.5	3 3 3
47.48	40	1.913	1.916	1621	1617.0	2 4 3
48.44	20	1.878	1.880	1683	1679.0	1 5 2
			1.877		1683.7	0 0 6
			1.877		1683.7	2 2 5
49.50	35	1.840	1.840	1753	1752.3	1 3 5
			1.839		1754.1	2 5 1
50.20	10	1.816	1.817	1799	1797.2	4 2 3
50.35	40	1.811	1.809	1810	1812.3	1 1 6
51.26	<5	1.781	1.780	1871	1872.4	3 1 5
51.70	20	1.767	1.768	1901	1897.4	4 0 4
			1.768		1899.0	5 1 1

Die für vier Formeleinheiten Cd(en)Ni(CN)_4 pro Elementarzelle berechnete Dichte von 2.14 g/cm^3 stimmt sehr gut überein mit der bei 20°C mittels Schwebemethode experimentell bestimmten Dichte von 2.13^5 g/cm^3 .

Für die Intensitätsmessungen auf einem computergesteuerten Vierkreis-Diffraktometer Picker FACS-I (MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) wurde ein Bruchstück eines Einkristalls (Abb.20) montiert und vermessen.

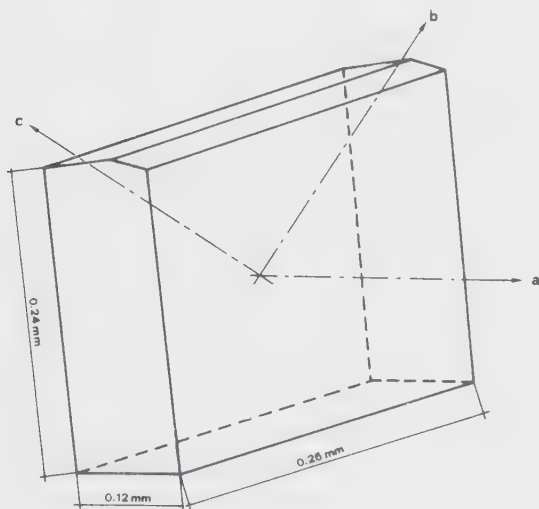


Abb.20: Schematische Darstellung des zur Strukturbestimmung montierten Cd(en)Ni(CN)_4 -Einkristalles

Die Registrierung der Reflexe erfolgte nach der ω -2 θ -Scan Methode. Zur internen Eichung der Intensitäten anhand von Kleinst-Quadrat-Rechnungen wurden drei Standard-Reflexe aus verschiedenen Regionen des reziproken Gitters periodisch nach jeweils zwanzig Reflexen gemessen. Die Messung der Untergrundintensitäten erfolgte während 20 Sekunden auf beiden Seiten eines jeden Reflexes.

Von den total 3130 gemessenen Reflexen (inkl. Standard-Reflexe) im 2 θ -Bereich von 1° bis 60° verblieben nach der Mittelwertbildung für äquivalente Reflexe noch deren 1533. Davon wurden gemäss der Bedingung $I \geq 2\sigma(I)$ total 1027 Reflexe als beobachtet taxiert.

Nach Anwendung der Lorentz-, der Polarisations- und der Absorptionskorrektur wurden die gemessenen Intensitäten in beobachtete Strukturformfaktoren F_{beob} umgerechnet. Für die Strukturformfaktorrechnung wurden die Atomformfaktoren den "International Tables for X-ray Crystallography" [91] entnommen. Alle kristallographischen Berechnungen zur Strukturbestimmung wurden auf der CDC-6400/6500 Rechenanlage der ETH-Zürich mit dem Programmsystem XRAY [92] durchgeführt.

Anhand einer dreidimensionalen Pattersonsynthese konnten die Lagen der schweren Atome Nickel und Cadmium bestimmt werden. Die vier Nickelatome besetzen dabei die spezielle Lage 4 (b), die Cadmiumatome hingegen die allgemeine Lage 4 (c) der Raumgruppe Pbcn. Die Lageparameter der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen schrittweise ermittelt und in die darauffolgenden Kleinst-Quadrat-Verfeinerungen miteinbezogen (Tab.11).

Bei der abschliessenden Vollmatrix-Verfeinerung wurden für alle Atome ausser den Wasserstoffatomen anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Durch Minimalisierung der Funktion $\sum w(|F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|)^2$, wobei w das aus der Zählstatistik der Reflexe resultierende Gewicht $w = 1/\sigma^2(F_{\text{beob}})$ darstellt, ergibt sich der gewichtete Zuverlässigkeitsindex R_w .

$$R_w^2 = \frac{\sum w(|F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|)^2}{\sum w F_{\text{beob}}^2}$$

Der Zuverlässigkeitsindex R ist definiert als

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}||}{\sum |F_{\text{beob}}|}$$

summiert über alle F_{hkl} .

Atome	Verfahren	Temperaturfaktoren	R-Wert	R _w -Wert
Cd, Ni	Patterson	isotrop	0.211	0.239
Cd, Ni C ₁ , N ₁ (Cyanid)	Differenz-Fourier	isotrop	0.108	0.193
Cd, Ni, C ₁ , N ₁ C ₃ , N ₃ (en)	Differenz-Fourier	isotrop	0.107	0.144
Cd, Ni, C ₁ , N ₁ , C ₃ , N ₃ C ₂ , N ₂ (Cyanid)	Differenz-Fourier	isotrop	0.076	0.089
		anisotrop	0.042	0.044
Cd, Ni, C ₁ , N ₁ , C ₂ , N ₂ C ₃ , N ₃ und alle H-Atome	Differenz-Fourier + stereochemische Annahmen	anisotrop, H-Atome isotrop	<u>0.038</u>	<u>0.027</u>

Tab.11: Verlauf der Kleinst-Quadrate-Verfeinerung bei der Strukturbestimmung von Cd(en)Ni(CN)₄

Die aus der Strukturbestimmung resultierenden Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturparameter sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefasst. Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als

$$\exp \left[-2\pi^2 (u_{11}^2 h^2 a^{*2} + u_{22}^2 k^2 b^{*2} + u_{33}^2 l^2 c^{*2} + 2u_{12} h k a^* b^* + 2u_{13} h l a^* c^* + 2u_{23} k l b^* c^*) \right]$$

ATOM	LAGE	x	y	z
Cd	4(c)	0.00	0.0731(1)	0.25
Ni	4(b)	0.00	0.50	0.00
C(1)	8(d)	0.1692(5)	0.4751(4)	0.5915(4)
N(1)	8(d)	0.2728(4)	0.4537(3)	0.6458(4)
C(2)	8(d)	0.4661(4)	0.1605(4)	0.9260(4)
N(2)	8(d)	0.4440(4)	0.2600(3)	0.8827(3)
C(3)	8(d)	0.4276(6)	0.2798(4)	0.2832(5)
N(3)	8(d)	0.4171(5)	0.3948(4)	0.3600(4)
H(1)	8(d)	0.4213(5)	0.2063(4)	0.3157(4)
H(2)	8(d)	0.3233(5)	0.2826(5)	0.2130(4)
H(3)	8(d)	0.3355(5)	0.4077(5)	0.3782(5)
H(4)	8(d)	0.4627(5)	0.3893(5)	0.4270(5)

Tab.12: Atomkoordinaten von Cd(en)Ni(CN)_4

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cd	2.56(2)	1.94(2)	2.07(2)	-	0.57(3)	-
Ni	2.14(4)	2.09(3)	2.35(4)	-0.11(5)	-0.69(5)	0.39(3)
C(1)	2.82(24)	2.24(20)	2.78(25)	-0.32(20)	-0.64(21)	-0.11(20)
N(1)	2.74(22)	3.60(20)	4.06(26)	-0.20(20)	-1.18(19)	0.26(22)
C(2)	2.96(31)	2.98(20)	2.61(21)	0.17(20)	0.53(19)	0.08(29)
N(2)	4.17(23)	2.99(20)	3.34(23)	-0.16(17)	0.43(18)	0.80(20)
C(3)	6.32(34)	1.96(19)	4.05(36)	-0.90(22)	0.06(24)	0.29(21)
N(3)	3.59(26)	3.98(25)	3.00(24)	-0.81(22)	0.08(22)	0.35(22)

Tab.13: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U_{ij} in $\text{\AA} \cdot 10^2$) in Cd(en)Ni(CN)_4

Die Struktur von $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ist charakterisiert durch eine ausserordentlich starke Verzerrung der oktaedrischen Anordnung von Stickstoffatomen um das Cadmium (Abb.21). Die perspektivischen Strukturdarstellungen wurden mit Hilfe des Programmes ORTEP [93] gezeichnet. Die in Klammern beigefügten Ziffern bei Bindungsabständen und Bindungswinkeln bedeuten jeweils die Standardabweichungen σ in Einheiten der hintersten angegebenen Stelle und resultieren aus dem letzten Zyklus der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung.

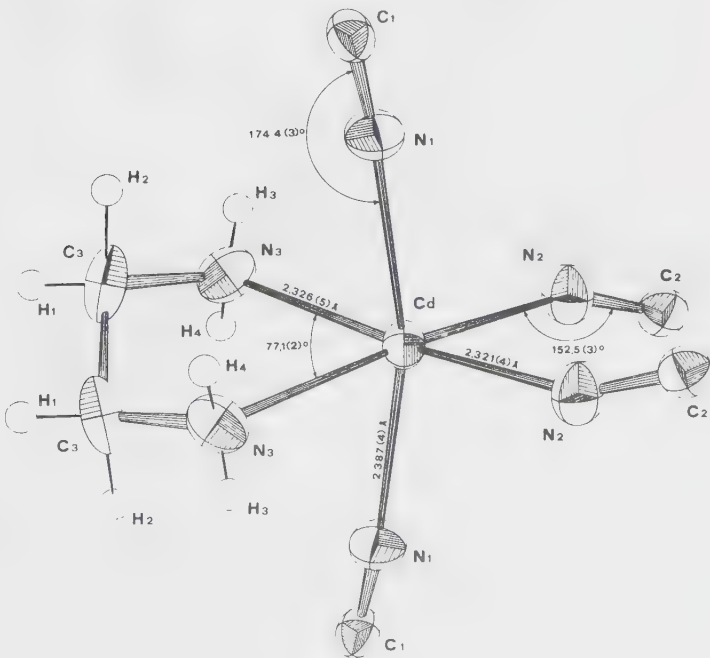


Abb.21: Interatomare Abstände und Bindungswinkel innerhalb der verzerrten oktaedrischen Anordnung um das Cadmium-Zentralatom

Die quadratisch planare Anordnung der Cyanid-Kohlenstoffatome um das Nickel (Abb.22) ist dagegen nur schwach verzerrt.

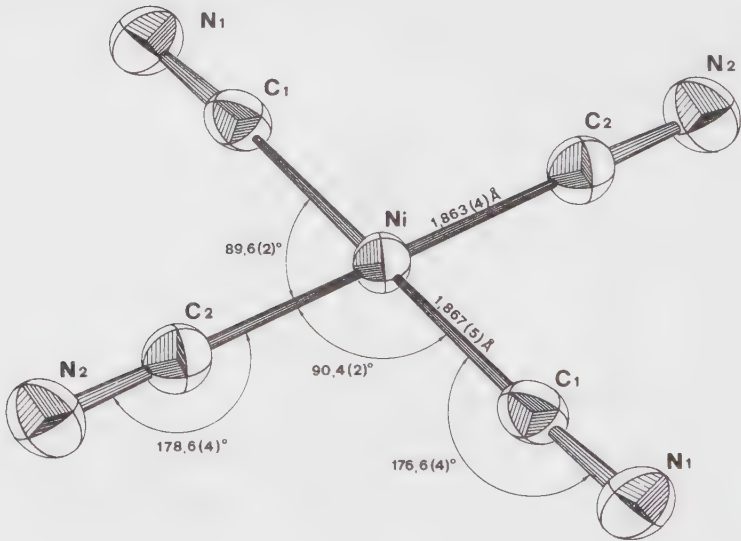


Abb.22: Interatomare Abstände und Bindungswinkel innerhalb der quadratisch planaren Anordnung um das Nickel-Zentralatom

Jedes deformierte Cadmium-Oktaeder ist über vier Ecken durch die Cyanid-Liganden mit je einem quadratisch planar koordinierten Nickelatom verknüpft, was zu einem dreidimensionalen Gitter führt (Abb.24). Die starke Abweichung von beinahe 30° vom gestreckten Winkel für die beiden Cyanid-Brücken-Liganden, welche mit dem Aethylendiamin in einer Ebene liegen, lässt eine Streckung der Cyanid-Dreifachbindung vermuten. Wie die Bindungslängen in Tabelle 14 jedoch zeigen, liegen die C-N-Abstände für alle Cyanidbrücken um $1.14 \text{ \AA}$, also sehr nahe bei Dreifachbindungsabständen.

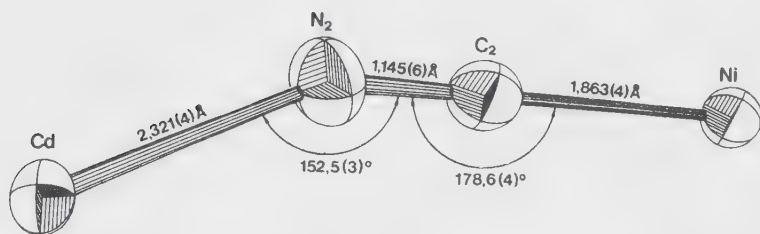


Abb.23: Interatomare Abstände und Bindungswinkel innerhalb der Cyanidbrücke Cd-N-C-Ni

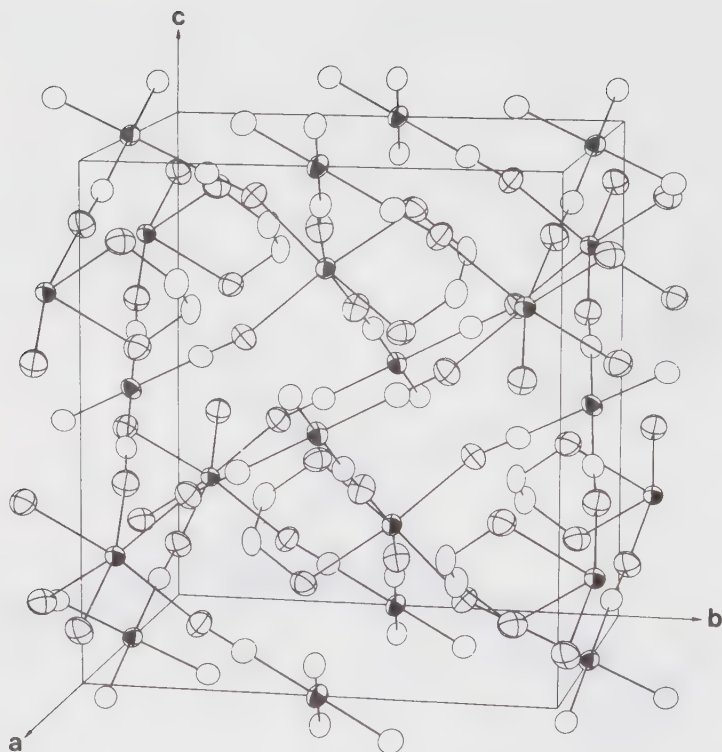


Abb.24: Dreidimensionale perspektivische Darstellung der
 Cd(en)Ni(CN)_4 - Struktur ohne Wasserstoffatome

-  Cd (oktaedrisch koordiniert mit N)
-  N (Aethylendiamin und Cyanidbrücken)
-  C (Aethylendiamin und Cyanidbrücken)
-  Ni (quadratisch planar koordiniert durch C)

Tab.14: Bindungsabstände und Bindungswinkel in Cd(en)Ni(CN)_4

Bindungsabstände (Å)		Bindungswinkel (Grad)	
$\text{Cd-N}_1(\text{CN})$	2.387(4)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_1$	166.81(12)
$\text{Cd-N}_2(\text{CN})$	2.321(4)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_2$	102.26(13)
$\text{Cd-N}_3(\text{en})$	2.326(4)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_3$	85.78(14)
$\text{Ni-C}_1(\text{CN})$	1.867(5)	$\text{N}_2\text{-Cd-N}_1$	87.48(13)
$\text{Ni-C}_2(\text{CN})$	1.863(4)	$\text{N}_2\text{-Cd-N}_2$	85.72(13)
$\text{C}_1\text{-N}_1(\text{CN})$	1.142(6)	$\text{N}_2\text{-Cd-N}_3$	99.16(15)
$\text{C}_2\text{-N}_2(\text{CN})$	1.145(6)	$\text{N}_3\text{-Cd-N}_1$	83.91(15)
$\text{C}_3\text{-N}_3(\text{en})$	1.462(7)	$\text{N}_3\text{-Cd-N}_2$	99.16(15)
$\text{C}_3\text{-C}_3(\text{en})$	1.511(8)	$\text{Cd-N}_1\text{-C}_1$	174.44(34)
$\text{C}_3\text{-H}_1(\text{en})$	0.84(4)	$\text{Cd-N}_2\text{-C}_2$	152.47(34)
$\text{C}_3\text{-H}_2(\text{en})$	1.23(5)	$\text{C}_1\text{-Ni-C}_1$	180.00
$\text{N}_3\text{-H}_3(\text{en})$	0.78(5)	$\text{C}_1\text{-Ni-C}_2$	90.42(18)
$\text{N}_3\text{-H}_4(\text{en})$	0.86(5)	$\text{C}_2\text{-Ni-C}_1$	89.58(18)
		$\text{C}_2\text{-Ni-C}_2$	180.00
		$\text{Ni-C}_1\text{-N}_1$	176.61(37)
		$\text{Ni-C}_2\text{-N}_2$	178.58(39)
		$\text{C}_3\text{-N}_3\text{-Cd}$	106.93(31)
		$\text{N}_3\text{-C}_3\text{-C}_3$	110.48(41)

Ein Vergleich mit interatomaren Abständen in einigen bereits bekannten Verbindungen ähnlicher Bindungsverhältnisse (Tab.15) zeigt, dass die Cadmium-Stickstoff-Abstände sowohl zum Cyanid als auch zum Äthylendiamin nur wenig voneinander abweichen. Auch die Nickel-Kohlenstoff-Abstände sind gleich wie in den Klathratverbindungen und die Längen der Cyanid-Dreifachbindungen sind vergleichbar. Ein deutlicher Unterschied tritt bei den interatomaren Abständen im Äthylendiamin auf, sobald dieses wie im Falle von $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ die Schichten verknüpft und nicht zweizählig an dasselbe Zentralatom koordiniert ist.

VERBINDUNG	Cd-N	Ni-C	C≡N (CN)	C-N (en)	C-C (en)	Lit.
<u>Cd(en)Ni(CN)₄</u>	2.387 2.321	1.867	1.142	1.462	1.511	-
Cd(en)Ni(CN) ₄ · 2C ₆ H ₆	2.39 2.26	1.86	1.17	(1.33)	(1.38)	[74]
Cd(NH ₃) ₂ Ni(CN) ₄ · 2C ₆ H ₆	2.34 2.31	1.85	1.15			[73]
Ni(en) ₂ Pd(CN) ₄			1.146	1.466	1.458	[87]
Cr(en) ₃ (SCN) ₃				1.495	1.487	[94]

Tab.15: Vergleich interatomarer Abstände von Cd(en)Ni(CN)₄ mit Bindungslängen in Strukturen ähnlicher Bindungsverhältnisse

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände weichen zum Teil recht stark vom erwarteten Wert von ca. 1 Å ab. Dies gilt ebenfalls, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt, für die Stickstoff-Wasserstoff-Abstände von 0.78 und 0.86 anstelle von 0.90 bis 0.95. Die Lage des Wasserstoffatoms mit seiner geringen Elektronendichte ist in der Differenz-Fourier-Synthese nur schwer zuzuordnen und wurde deshalb zum Teil rechnerisch ermittelt. So sind auch in der Literatur [95] grosse Streuungen für C-H- und N-H-Abstände angegeben (0.59 bis 1.12 bzw. 0.54 bis 1.1).

Die Wirtsgitterverbindungen Ni(en)Ni(CN)₄ und Cd(en)Cd(CN)₄ konnten lediglich als Zersetzungsprodukte der entsprechenden Klathrate isoliert werden. Da es bisher nicht gelungen ist, Einkristalle darzustellen, können die Pulverdiagramm-Indizierungen nicht mit Einkristalldaten verifiziert werden.

Cyanide $M[M'(CN)_4]$

Die Strukturen der einfachen Nickel- und Cadmiumcyanide sind nicht bekannt. Die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen verhinderte bisher die Darstellung von Einkristallen, so dass mit Hilfe spektroskopischer Methoden in Kombination mit Pulver-Röntgendaten nur Strukturvorschläge möglich waren. Für $Cd(CN)_2$ wird ein Anti-Cuprit-Gitter angenommen. Das Doppelcyanid $Cd[Ni(CN)_4]$ wird in der Literatur noch nicht beschrieben. $Ni(CN)_2$ bildet nach Vegas [88] ähnlich der Klathrat- und Wirtsgitterverbindung ein Schichtgitter. Vegas [88] gibt für die Elementarzelle von Nickelcyanid aus Pulverdaten folgende Zellparameter an:

$$a = 6.82 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$b = 3.188 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

Er weist darauf hin, dass eine Verdoppelung von c energetisch günstiger sei, dies aber anhand der Auslöschungen auf dem Pulverdiagramm nicht entschieden werden könne. Dabei bestätigen Infrarot-Messungen frühere Strukturvorschläge, wonach die Nickelatome in Schichten durch Cyanid-Liganden verknüpft sind, so dass ein Ni-Ni-Abstand von $4.84 \text{ \AA}$ innerhalb der Schicht resultiert. Der Ni-Ni-Abstand von Schicht zu Schicht beträgt $3.188 \text{ \AA}$, was noch deutlich über einer Nickel-Nickel-Bindung liegt (z.B. Ni-Ni-Abstand in $Rb_4Ni_2(CN)_6$ von $2.29 \text{ \AA}$ [95]).

Die aus Topotaxie-Untersuchungen (Zf.5.1.3.) während der Zersetzung von Einkristallen des Wirtsgitters $Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4$ zum Nickelcyanid hervorgehenden strukturellen Beziehungen bestätigen die Erhaltung der Ebenen, welche die Ni-Atome und Cyanogruppen enthalten. Dabei ist auch klar zu erkennen, dass nicht nur die (001)-Ebenen von Edukt und Produkt parallel zueinander liegen, sondern auch die (100)- und die (010)-Ebenen. Eine Auslöschung auf der c-Achse erfordert jedoch eine Verdoppelung der Elementarzelle in dieser Richtung gegenüber dem Strukturvorschlag von Vegas.

Zwei aufeinanderfolgende Gitterebenen müssen demnach gegeneinander verschoben sein.

In Zf.5.1.3. wird aufgrund struktureller Beziehungen bei der thermischen Zersetzung von Einkristallen des Klathrates $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ oder des Wirtsgitters $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ zu Nickelcyanid unter Berücksichtigung der beobachteten systematischen Auslöschungen von Reflexen ein Strukturvorschlag für $\text{Ni}(\text{CN})_2$ gemacht.

5.1.3. Untersuchungen der Topotaxie bei der thermischen Zersetzung

Die Weissenberg-Aufnahmen (Zf.3.3., Abb.5 bis 7), welche die verschiedenen Stadien der thermischen Zersetzung des Klathrates $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ zum Nickeloxid charakterisieren, weisen auf die Erhaltung von schichtartigen Strukturelementen über alle Stufen hin. Im Vergleich dazu verlaufen die Einkristall-Zersetzungen der anderen ausgewählten Klathratverbindungen - mit Ausnahme einer schwachen Orientierungsbeziehung bei $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ - nicht ausgeprägt topotaktisch. Es bilden sich polykristalline Phasen mit Andeutungen einer Textur.

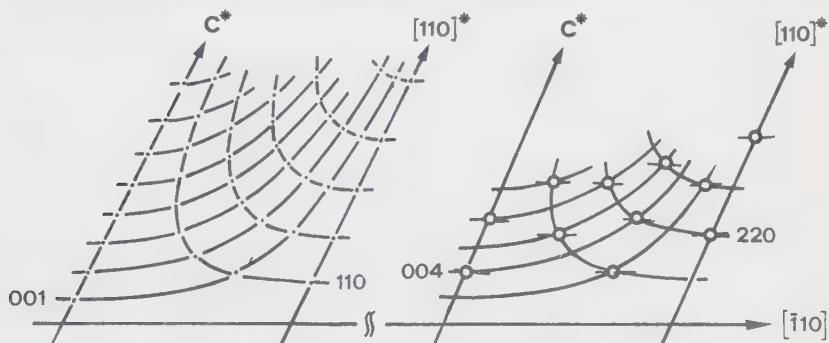
Um strukturelle Beziehungen zwischen Edukt- und Produktstrukturen erfassen zu können, wurden Einkristalle der Edukte in der gewünschten Orientierung auf der Präzessions- oder Weissenbergkamera justiert. Die stufenweise Zersetzung erfolgte isotherm im Ofen einer Hochtemperatur-Röntgenkamera (System Huber), wobei der Verlauf der Zersetzungsreaktionen in regelmässigen Abständen durch Weissenberg- und/oder Präzessionsaufnahmen verfolgt wurde. Da sich der zur Kristallmontierung verwendete Nagellack bei Temperaturen über 100°C etwas verändert, mussten die Einkristalle jeweils nachjustiert werden, was ohne Schwierigkeiten gelingt, solange die Eduktreflexe noch genügende Intensität aufweisen.

a) Orientierte Zersetzung von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

Die Auswertung der Weissenberg-Aufnahmen (Zf.3.3., Abb.5 bis 7) einer stufenweisen thermischen Zersetzung der Klathratverbindung bis zum Nickeloxid erfolgte durch Zuordnung der Produktreflexe anhand ihrer d-Werte.



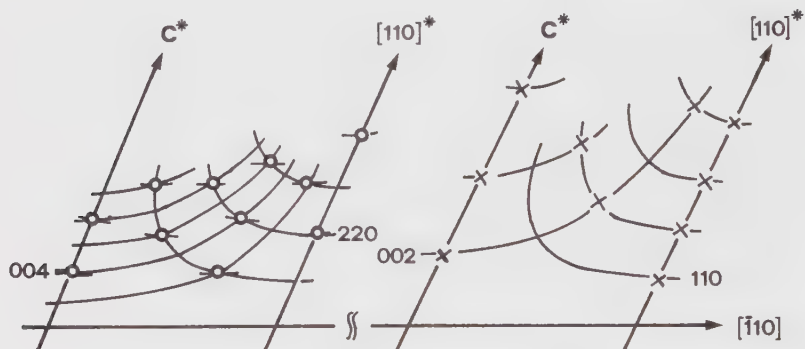
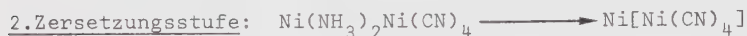
Der Eduktkristall wurde mit seiner [110]-Richtung parallel der Drehachse des Weissenberg-Goniometers orientiert, so dass die (hhl)-Zone des reziproken Eduktgitters abgebildet wurde. Die relativen strukturellen und metrischen Beziehungen zwischen Edukt- und Produktkristall der ersten Zersetzungsstufe können den Aufnahmen in Abb.5 (p.24) wie folgt entnommen werden.



$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$	zu	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$
(001)		(001)
[100]		[100]
$d_{(001)} = 8.28 \text{ \AA}$	$\longrightarrow$	$(1/2) \cdot d_{(001)} = 8.72 \text{ \AA}$
$d_{(100)} = 7.24$	$\longrightarrow$	$d_{(100)} = 7.23$

Abb.25: Strukturelle und metrische Beziehungen für die erste Zersetzungsstufe

Auf gleiche Weise können die nachfolgenden Zersetzungsstufen über das Nickelcyanid (Abb.6) bis zum Nickeloxid (Abb.7) als Endprodukt ausgewertet werden.



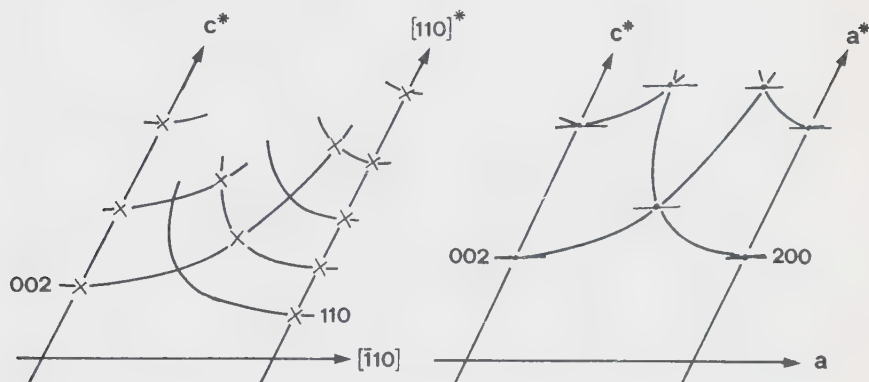
$$d_{(001)} = 17.22 \text{ \AA} \xrightarrow{\sim} 4 \cdot d_{(001)} = 12.75 \text{ \AA} \text{ x)}$$

$$d_{(100)} = 7.23 \xrightarrow{\longrightarrow} d_{(100)} = 6.84$$

Abb.26: Strukturelle und metrische Beziehungen für die zweite Zersetzungsstufe

x): nach Strukturvorschlag von Vegas [88]

Auf der c^* -Achse ist zwischen den Reflexen 004 des Eduktes und 002 des Produktes ein zusätzlicher intensiver Reflex zu beobachten (Abb.6). Schon in Zf.3.3. wurde darauf hingewiesen, dass während dem Ammoniakverlust auf der Hochtemperatur-Röntgenaufnahme eine deutliche Verschiebung von Reflexen des Typs 00l nach grösseren 2θ-Werten auftritt, was mit einer kontinuierlichen Schrumpfung der Schichtabstände oder mit einem Ammoniakverlust in zwei Stufen erklärt werden kann.



$\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	zu	NiO
(001)		(001)
[110]		[100]
$d_{(110)} = 4.84 \text{ \AA}$	$\rightsquigarrow$	$d_{(100)} = 4.17 \text{ \AA}$
$d_{(001)} = 3.19 \text{ x)}$	$\rightsquigarrow$	$d_{(001)} = 4.17$

Abb.27: Strukturelle und metrische Beziehungen für die dritte Zersetungsstufe

x): nach Strukturvorschlag von Vegas

Als Grundlage für die Diskussion der experimentell festgestellten Topotaxiebeziehungen dienen geeignete Projektionen der Edukt- und Produktkristallstrukturen. Die bekannten Edukt- und Produktstrukturen der ersten Zersetungsstufe sind in Abb.28 vereinfacht dargestellt und in Abb.29 parallel den Ebenen (001) und (110) projiziert. Die R-Werte von 0.13 und 0.049 weisen darauf hin, dass die Strukturbestimmungen nicht sehr genau sein können, vor allem was die Positionen der C- und N-Atome anbetrifft.

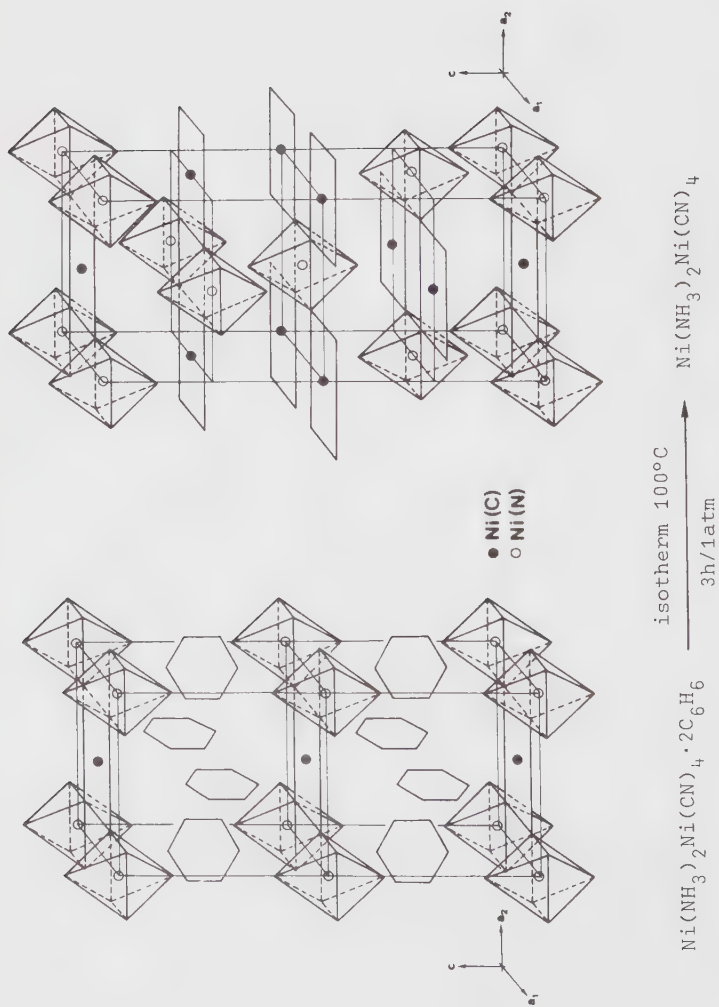


Abb.28: Vereinfachte Darstellung der Edukt- und Produktstrukturen für den ersten Zersetzungsschritt

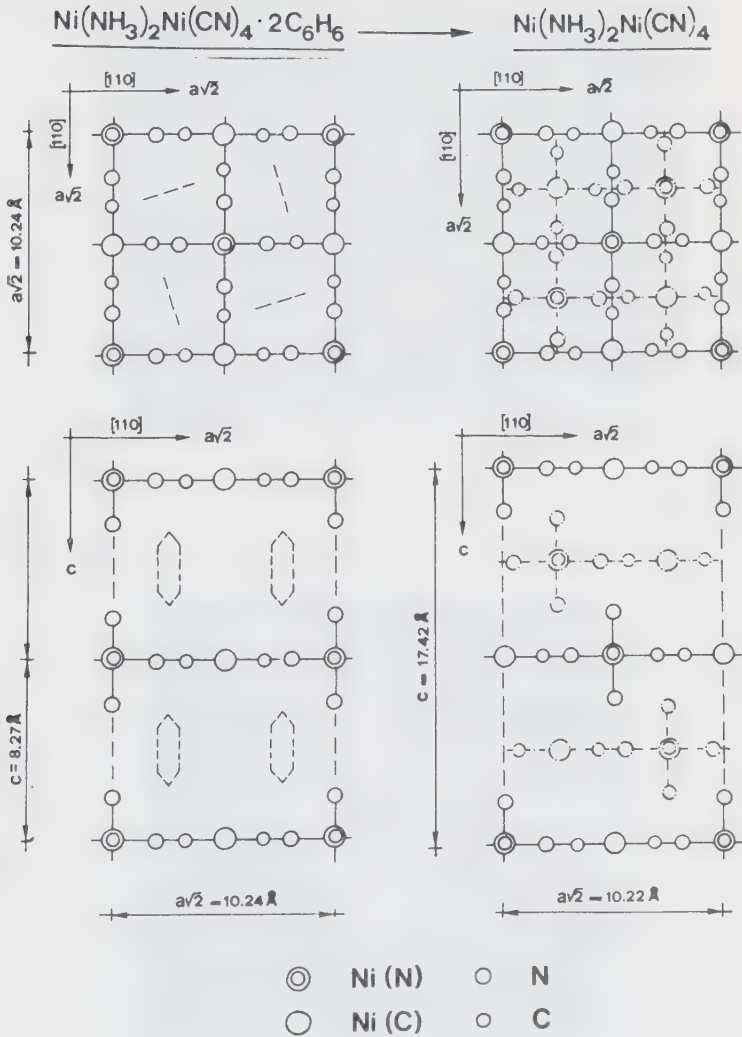


Abb.29: Projektion der Edukt- und Produktstrukturen parallel der [001]- und [110]-Richtung

Beim Uebergang vom Klathrat- zum Wirtsgitter unter Benzolverlust werden die Nickelcyanidebenen viel dichter gestapelt. Dazu ist eine gegenseitige Verschiebung der Schichten notwendig, so dass die an Nickel trans-gebundenen Ammoniakmoleküle (Oktaeder-Spitzen) in Lücke zu stehen kommen, was annähernd zu einer Halbierung des Schichtabstandes führt. Die Anordnung der Nickelcyanidebenen im Produkt (Abb.28) wird erreicht, indem sich die zweite Eduktschicht um $1/2$ in der $[100]$ -, die dritte um $1/2$ in der $[110]$ - und die vierte um $1/2$ in der $[010]$ -Richtung verschiebt (Abb.29). So kommt erst in jeder fünften Produktschicht ein Oktaeder über ein anderes zu liegen, d.h. die Elementarzelle enthält nun vier Schichten.

Für den zweiten Zersetzungsschritt mit $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ als Edukt und $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ als Produkt ergibt die experimentelle Auswertung der topotaktischen Beziehungen ebenfalls eine Erhaltung der Orientierung für die (001) -Ebene und die $[100]$ - bzw. $[010]$ -Richtung (Abb.7 und 26). Diese Resultate bestätigen den Strukturvorschlag von Vegas [88] für die Elementarzelle von Nickelcyanid inbezug auf die Parameter $a = b = 6.83 \text{ \AA}$. Aufgrund der beobachteten Reflexe 201, 203 und 601 auf der Zone $(h0l)$ in Abb.30 und 31 muss aber die c-Achse eine Länge von $6.39 \text{ \AA}$ haben, also verdoppelt werden.

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden die Auslöschungen auf Aufnahmen weiterer Zonen beigezogen (Abb.32 und 33):

Zone	$(h0l)$	h	$=$	$2n$	(Abb.30 und 31)
	$(00l)$	l	$=$	$2n$	
Zone	$(hk0)$	$h+k$	$=$	$2n$	(Abb.32)
Zone	(hhl)	l	$=$	$2n$	(Abb.33)

Aufnahmen von Zonen höherer Ordnung (hkl) werden infolge der horizontalen Verbreiterung der Reflexe auf den Weissenberg-Aufnahmen, hervorgerufen durch die Verkippung einzelner Produktkristallite gegenüber der Drehachse, erschwert und sind nicht eindeutig indizierbar, da Ausläufer von Reflexen benachbarter Zonen mit erfasst werden.

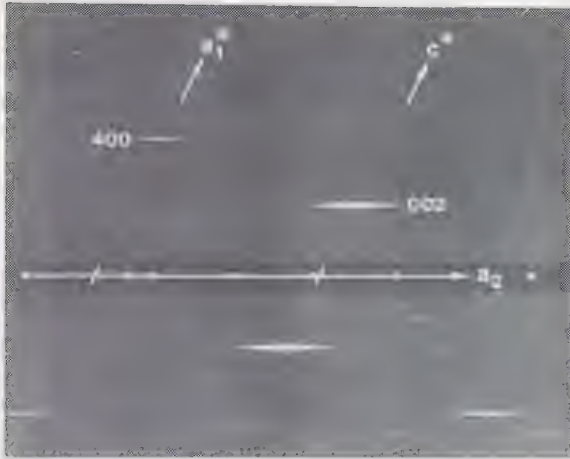


Abb.30: Weissenberg-Aufnahme der (h0l)-Zone von $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, ausgehend von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ bei 160°C isotherm zersetzt; CuK_α -Strahlung

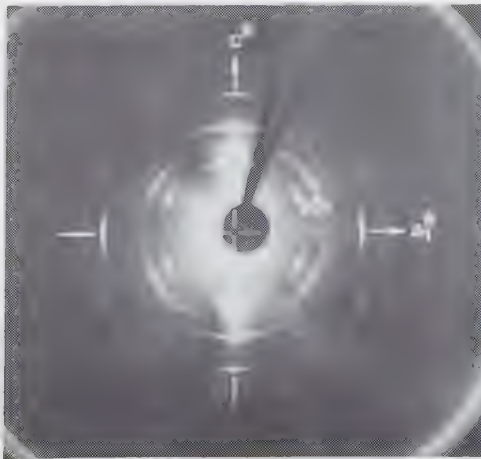


Abb.31: Präzessions-Aufnahme der (h0l)-Zone von $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, ausgehend von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ bei 180°C isotherm zersetzt; MoK_α -Strahlung

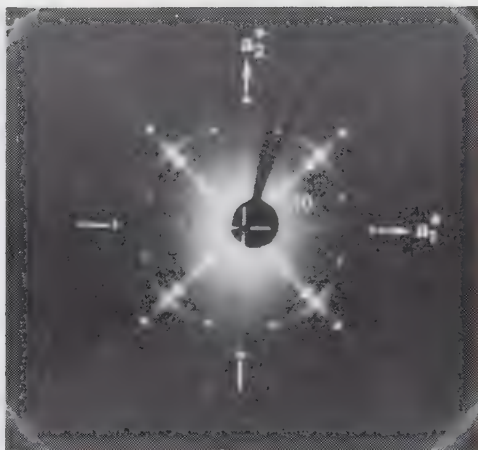


Abb.32: Präzessions-Aufnahme der (hko)-Zone von $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, ausgehend von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ bei 180°C isotherm zersetzt; MoK_α -Strahlung

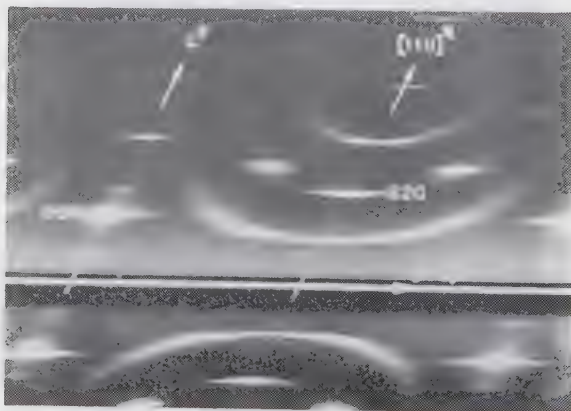


Abb.33: Weissenberg-Aufnahme der (hhl)-Zone von $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, ausgehend von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ bei 180°C während 3h isotherm zersetzt; CuK_α -Strahlung

Unter Berücksichtigung der Zellparameter, der beobachteten Auslöschungen (keine Zentrierung), des ungefähren Ni-C-N-Ni-Abstandes und des Befundes von spektroskopischen Untersuchungen im Infrarot-Bereich [69] - zwei Arten von Nickelatomen, ein durch vier C- und ein durch vier N-Atome koordiniertes -, werden die möglichen Raumgruppen diskutiert.

Die Nickelatome können in c-Richtung entweder auf Lücke oder auf Deckung stehen (Abb.34).

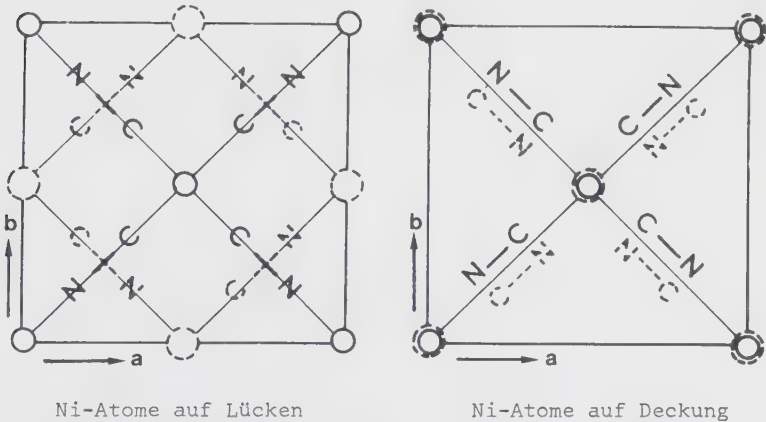


Abb.34: Mögliche Packungen der Nickelatome in Nickelcyanid

Die Packung mit Ni-Atomen auf Lücken führt zu einer nicht-tetragonalen Zelle. Dagegen spricht auch die resultierende kreuzweise Stapelung der C-N-Bindungselektronenwolken, da der Schichtabstand von $3.2 \text{ \AA}$ für einen nichtbindenden interatomaren Abstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff nach Dunitz [96] zu klein ist (zwischen Kohlenstoffatomen $3.4 - 3.6 \text{ \AA}$). Die van der Waals-Radien sind im allgemeinen um $0.7 - 1.0 \text{ \AA}$ grösser als die entsprechenden kovalenten Radien.

Ein Vergleich mit den bekannten Strukturen von HCN [97] und NH_4CN [98] bestätigt, dass ein Abstand von $3.2 \text{ \AA}$ an der untersten Grenze liegt:

HCN	tetragonal, $I4_{mm}$ Zelle	$a = 4.63 \text{ \AA}$	minimaler
	Ketten in c-Richtung	$c = 4.34$	Kettenabstand $\frac{a}{2}\sqrt{2} = 3.27 \text{ \AA}$
	orthorhomb., Imm Zelle	$a = 4.13 \text{ \AA}$	minimaler
	Tieftemp.Mod. (-102.8°C)	$b = 4.85$	Kettenabstand
		$c = 4.34$	$1/2\sqrt{a^2+b^2} = 3.18 \text{ \AA}$
NH_4CN	tetragonal, Zelle	$a = 4.16$	minimaler
	(CsCl-Typ)	$c = 7.61$	Abstand
	CN^- -kreuzweise gestapelt		$c/2 = 3.81 \text{ \AA}$

Nur die beiden HCN-Modifikationen weisen einen vergleichbar kurzen Abstand zwischen zwei CN-Ketten auf, wobei jedoch die Versetzung der Ketten gegeneinander noch zu berücksichtigen ist.

Mit den Nickelatomen auf Deckung und der ungefähren Anordnung der Cyanidbrücken in Abb.34 sind nur die Symmetrieelemente der Raumgruppen Nr.86 (zentrisch) und Nr.114 (azentrisch) verträglich, ohne dass die Auslöschbedingungen verletzt werden. Die Schweratome bilden in beiden Fällen ein innenzentriertes Teilgitter. Für die C- und N-Atome sind zentrische und azentrische Lagen möglich.

In beiden Raumgruppen besetzen die Ni-Atome zwei spezielle 2er-Lagen und die C- und N-Atome je die allgemeine 8er-Lage (Tab.16).

Raumgruppe	Nr. 86 $P4_2/n$ (zentrisch)	Nr. 114 $P\bar{4}_{21}^c$ (azentrisch)
All.Punktlagen für C und N:	8g: x,y,z; 1/2+x, 1/2+y, 1/2-z $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z $\bar{y}, x, \bar{z}$; 1/2-y, 1/2+x, 1/2+z $y, \bar{x}, \bar{z}$; 1/2+y, 1/2-x, 1/2+z	8e: x,y,z; 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; 1/2+x, 1/2-y, 1/2-z $\bar{y}, x, \bar{z}$; 1/2+y, 1/2+x, 1/2+z $y, \bar{x}, \bar{z}$; 1/2-y, 1/2-x, 1/2+z
Allg.Auslöschungen	h k l : keine h k 0 : h+k=2n 0 0 l : l=2n	h k l : keine h h l : l=2n h 0 0 : h=2n
Spez.Punktlagen: Ni(I) Ni(II)	2a 0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2 2b 0,0,1/2; 1/2, 1/2, 0	2a 0,0,0; 1/2, 1/2, 1/2 2b 0,0,1/2; 1/2, 1/2, 0
Auslöschungen dieser spez.Lagen	hkl : h+k+l=2n	hkl : h+k+l=2n

Tab.16: Punktlagen und systematische Auslöschungen der Raumgruppe $P4_2/n$ und $P\bar{4}_{21}^c$

Die beobachteten Auslöschungen der Reflexe $hk0$ mit $h+k=2n$, $hh\bar{l}$ mit $l=2n$, $00l$ mit $l=2n$ und $h00$ mit $h=2n$ entsprechen den allgemeinen Auslöschungsbedingungen mindestens einer der beiden erwähnten Raumgruppen. Die übrigen sind mit der speziellen Auslöschung $h+k+l=2n$ für hkl erklärbar, bedingt durch die innen-zentrierte Anordnung der Nickelatome. In $h0l$ gehorchen alle Reflexe der Bedingung $h=2n$. Infolge der allgemein schwachen Belegung dieser Zone kann diese Auslöschung aber auch zufällig sein.

Durch die Möglichkeit der freien Wahl von x , y , z in der allgemeinen Lage für die Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind mehrere gegenseitige Anordnungen der Cyanidbrücken denkbar. Dabei müssen jedoch einige kristallchemische Gesichtspunkte berücksichtigt werden: Der Ni-C-N-Ni-Abstand von $4.83 \text{ \AA}$ liegt an der untersten Grenze für eine lineare Anordnung, andererseits weist die gelbe Farbe von Nickelcyanid deutlich auf eine planare Koordination hin, so dass z klein zu wählen ist.

In den beschriebenen Klathrat- und Wirtsgitterstrukturen wird für die Bindungswinkel Ni-C-N und Ni-N-C keine Abweichung von 180° angegeben. Die in dieser Arbeit bestimmte Struktur von Cd(en)Ni(CN)_4 weist für Ni-C-N Winkel von $176.6^\circ - 180^\circ$ auf (Tab.14). Dies ist ein Hinweis dafür, dass x und y für das Kohlenstoffatom annähernd gleich - im Grenzfall gleich - sind. Für $x(C) > y(C)$ und $x(N) > y(N)$ resultiert eine cis-, für $x(C) > y(C)$ und $x(N) < y(N)$ eine trans-Verknüpfung.

Die nachfolgende Diskussion führt zu einer Reduzierung der Möglichkeiten für die Anordnung der Cyanidbrücken in Nickelcyanid:

- a) Ni(CN)_2 , mit C-N genau auf der Diagonalen (d.h. $x=y$, $z=0$):

➡ Diese spezielle Lage führt zu einer höheren Symmetrie. Die Struktur müsste eine innenzentrierte Raumgruppe I... aufweisen.

b) $\text{Ni}(\text{CN})_2$, mit C-N in der (001)-Ebene, aber nicht auf der Diagonalen (d.h. $x \neq y$, $z=0$):

➔ Dieser Spezialfall von Nr.86 führt sowohl in der cis- als auch in der trans-Verknüpfung auf eine innenzentrierte Anordnung.

➔ Auch in Nr.114 führt dieser Spezialfall zu einer Innenzentrierung, was der Raumgruppe Nr.128 entspricht. Das Auftreten der Reflexe 021, 023 und 061 widerspricht aber der Auslöschungsbedingung für $0k\ell$ mit $k+\ell=2n$.

c) $\text{Ni}(\text{CN})_2$, mit C-N nicht in der (001)-Ebene, aber auf der Diagonalen (d.h. $x=y$, $z \neq 0$):

In der Raumgruppe Nr.86 ist sowohl die cis- als auch die trans-Verknüpfung möglich und chemisch vernünftig. Die Cyanidbrücken sind aber in beiden Fällen genau übereinander gestapelt.

Dieser Spezialfall einer Anordnung nach Atomlagen in Nr.114 führt ebenfalls auf eine raumzentrierte Struktur.

d) $\text{Ni}(\text{CN})_2$, mit C-N frei in x, y, z :

➔ In beiden Raumgruppen sind cis- und trans-Verknüpfungen möglich, für Nr.86 sind die Cyanidbrücken sowohl in cis- als auch in trans-Verknüpfung parallel verschoben (Abb.35); für Nr.114 sind die Cyanidbrücken in der cis-Verknüpfung genau in Deckung, in der trans-Verknüpfung kreuzweise gestapelt (Abb.36).

Eine Anordnung der Cyanid-Bindungen in der (001)-Ebene (d.h. $z=0$) wie im Fall a) und b) scheidet für beide Raumgruppen aus, da die durch eine höhere Symmetrie verlangten Auslöschungsbedingungen verletzt werden.

Für $z \neq 0$ erscheint die Raumgruppe Nr.86 mit den parallel verschobenen Cyanidbrücken in cis-Verknüpfung als die wahrscheinlichste, denn nur bei dieser Packung wird der Cyanid-Cyanid-Abstand gegenüber dem Schichtabstand von $3.2 \text{ \AA}$ etwas vergrößert, bei allen übrigen cis- oder trans-Verknüpfungen sind die Cyanidionen entweder in Deckung oder aber kreuzweise gestapelt.

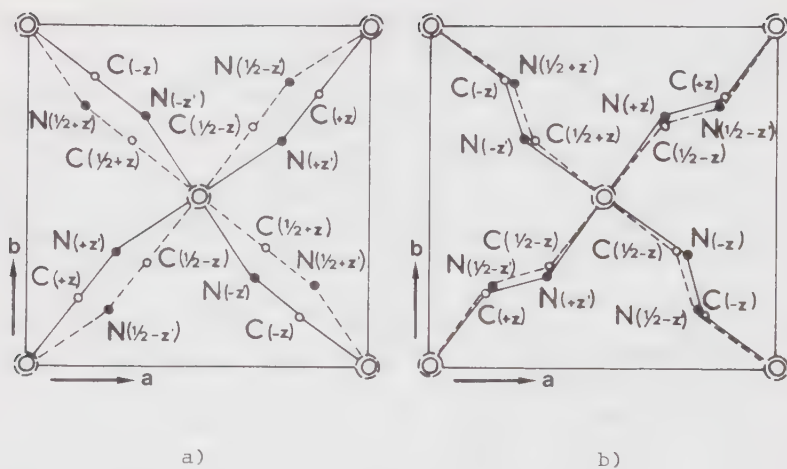


Abb.35: Raumgruppe Nr.86: $\text{Ni}(\text{CN})_2$ mit C-N frei in x,y,z
a) cis-verknüpft, b) trans-verknüpft

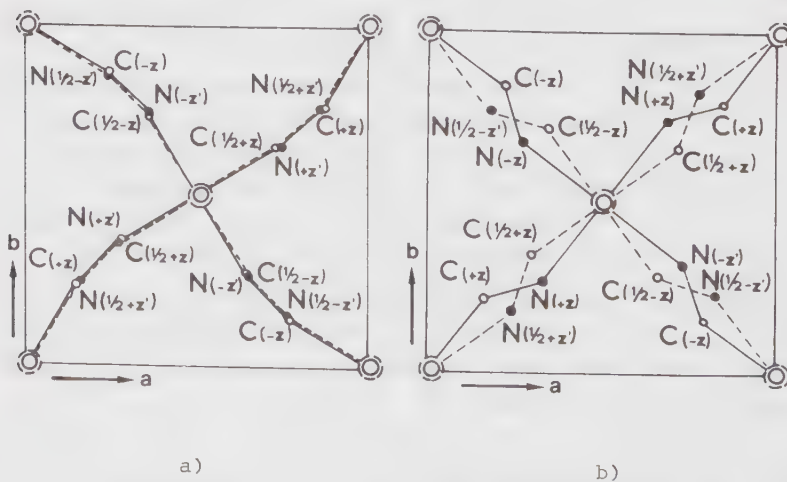


Abb.36: Raumgruppe Nr.114: $\text{Ni}(\text{CN})_2$ mit C-N frei für x,y,z
a) cis-verknüpft, b) trans-verknüpft

Zusammenfassend kann für Nickelcyanid, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, folgende Struktur vorgeschlagen werden (Abb.37):

- (1) Die Elementarzelle ist tetragonal, wahrscheinlichste Raumgruppe $\text{P4}_2/\text{n}$, $a = 6.83 \pm 0.10 \text{ \AA}$, $c = 6.39 \pm 0.10 \text{ \AA}$, $Z = 4$.
- (2) Es gibt keine zwingenden Gründe zur Annahme, dass die im Eduktkristall $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ beziehungsweise $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ vorliegende Koordination der Nickelatome - zwei Arten, entweder C- oder N-gebunden - innerhalb der Schicht sich bei der Zersetzung unter Benzol- und/oder Ammoniakverlust ändert. Diese unterschiedliche Koordination der Nickelatome bedingt die Besetzung von zwei speziellen 2er-Lagen der Raumgruppe $\text{P4}_2/\text{n}$ und führt zu einer Innenzentrierung in bezug auf Nickel, was zur speziellen Auslöschung mit $h+k+l=2n$ für (hkl) führt.
- (3) Die cis- oder trans-verknüpften Cyanidbrücken liegen nicht genau in den (001)-Ebenen, da dies zu einer Symmetriehöhung führt. Die daraus resultierenden Auslöschungsbedingungen werden jedoch verletzt.
- (4) Eine Auslenkung der Cyanidbrücken aus den (110)-Ebenen ist wahrscheinlich, da so eine Stapelung der Cyanidgruppen in Deckung vermieden und der Cyanid-Cyanid-Abstand mit demjenigen in anderen bekannten Strukturen vergleichbar wird.
- (5) Die Abweichungen der Bindungswinkel von 180° für Ni-C-N und Ni-N-C sind für gleiche x , y und x' , y' bei der cis-Verknüpfung wesentlich kleiner, so dass die cis-Verknüpfung als wahrscheinlicher erscheint. Diese Annahme wird insofern gestützt, als in Strukturen mit genau bestimmten C- und N-Lagen die Cyanidbrücken zwischen den Metallatomen in cis-Verknüpfung vorliegen (74,78).



Abb.37: Strukturvorschlag für $\text{Ni}(\text{CN})_2$ mit kleinen Werten für x, y, z und x', y', z'

Mit dem Strukturvorschlag für Nickelcyanid kann anhand der vereinfacht dargestellten Edukt- und Produktstrukturen (Abb.38) ein struktureller Mechanismus für den zweiten Zersetzungsschritt unter Berücksichtigung der Orientierungsbeziehungen (Abb.26) abgeleitet und diskutiert werden.

Die auf Lücke gepackten Nickelcyanid-Ebenen im Edukt $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ verschieben sich beim Verlust der trans-gebundenen Ammoniakmoleküle so gegeneinander, dass im Produkt alternierend C- und N-koordinierte Nickelatome in Deckung stehen. Diese Anordnung im Nickelcyanid wird erreicht, indem sich abwechselungsweise eine Nickelcyanid-Ebene um $1/2$ in der $[100]$ - bzw. in der $[110]$ -Richtung bewegt (Abb.39). Gleichzeitig verkleinert sich der Ni-Ni-Abstand innerhalb der Schicht um $0.4 \text{ \AA}$ (ca.5%) und von Schicht zu Schicht um $1.1 \text{ \AA}$ (ca.25%).

Dass selbst die dritte Zersetzungsstufe, der Einbau von Sauerstoff unter Verlust von Dicyan topotaktisch abläuft, kann damit erklärt werden, dass die Anordnung der Nickelatome in $\text{Ni}(\text{CN})_2$ derjenigen in NiO nahe kommt. Der Uebergang der tetragonalen Eduktstruktur in die kubische Produktstruktur von Nickeloxid (NaCl-Typ) bedingt eine Verschiebung der Nickelschichten um $1/2$ in der $[100]$ -Richtung (Abb.40). Die durch den Cyanidverlust strukturechemisch nun gleichwertigen Nickelionen führen zur gefundenen Orientierungsbeziehung (Abb.27). Die metrischen Beziehungen zwischen Eduktstruktur und Produktstruktur weisen auf eine weitere Verkürzung der Nickel-Nickel-Abstände innerhalb der Schicht (ca.15%) und auf eine weitere Schrumpfung der Schichtabstände hin.

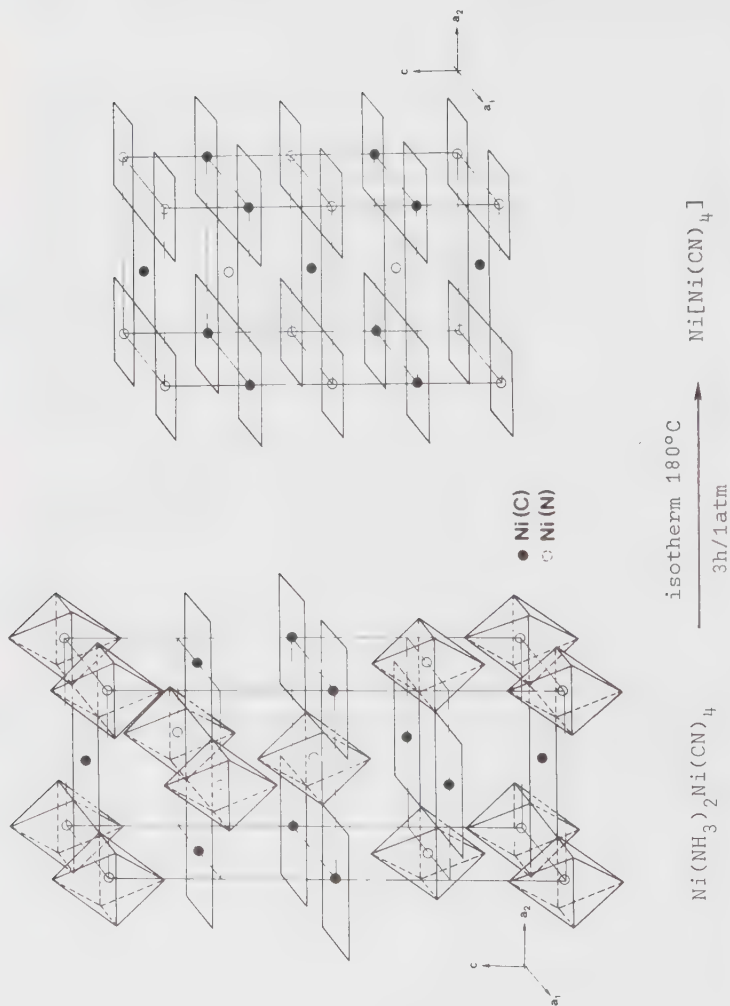


Abb.38: Vereinfachte Darstellung der Edukt- und Produktstrukturen für den zweiten Zersetzungsschritt

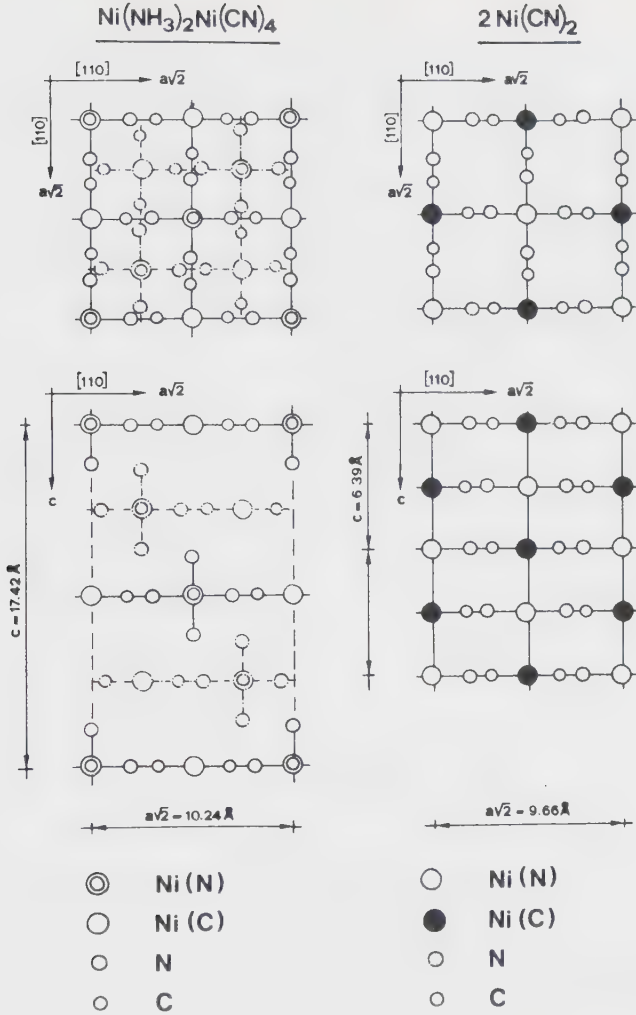
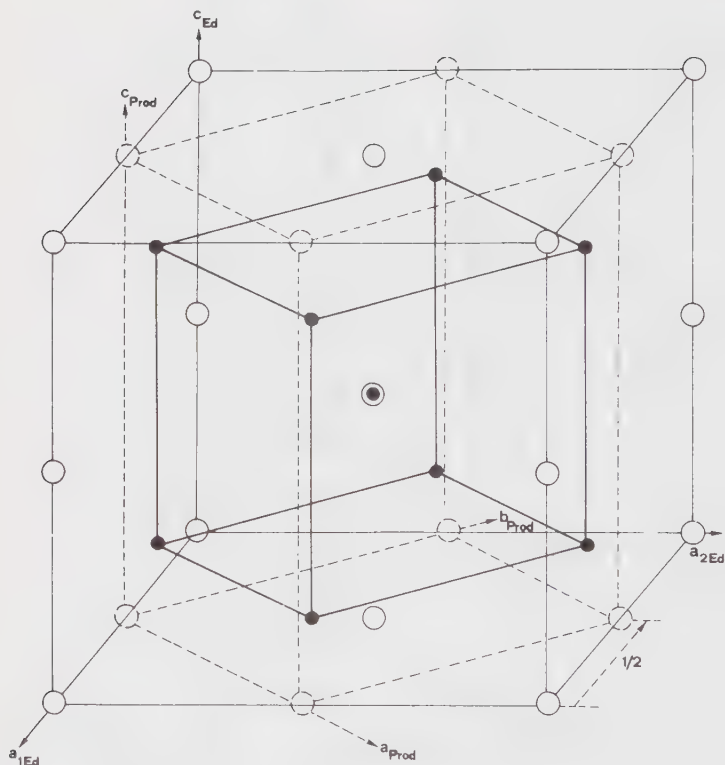


Abb.39: Projektion der Edukt- und Produktstrukturen
 - $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ und $\text{Ni}(\text{CN})_2$ - parallel der
 [001]- und [110]-Richtung



- Nickellagen im Edukt : $\text{Ni}(\text{CN})_2$
- Nickellagen des Eduktes um $1/2$ in $[100]$ -Richtung verschoben
- Nickellagen im Produkt: NiO

Abb.40: Vereinfachte Darstellung der dritten Zersetzungsstufe von $\text{Ni}(\text{CN})_2$ zu NiO unter Berücksichtigung der Orientierungsbeziehungen

b) Orientierte Zersetzung von $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

Die Zersetzung des Klathrates $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ beginnt unmittelbar nach dem Isolieren der Einkristalle aus dem Wasser/Benzol-Milieu. Die Kristalle wurden deshalb sofort in ein Gemisch von Nagellack/Acetessigsäure-Aethylester getaucht, um die Diffusion des Benzols aus dem Klathratgitter durch die Ausbildung eines dünnen Lackfilms zu verhindern oder mindestens zu verzögern.

Schon auf den ersten Weissenberg-Aufnahmen sind nach fünf Stunden Belichtungszeit neben Eduktreflexen Linien zu erkennen, die auf eine Textur der Produkt-Kristallite hinweisen (Abb.41, links). Eine Temperaturerhöhung auf 70°C während 30 Minuten war für eine vollständige Zersetzung ausreichend (Abb.41, rechts).

Die Auswertung des Texturdiagrammes vom Zersetzungsprodukt Cd(en)Ni(CN)_4 ergibt zwei Orientierungen zum Edukt

$\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (Abb.42). Auf beiden reziproken Achsen a^* der tetragonalen Elementarzelle des Edukts erscheinen die Produktreflexe 002 und 110. Der intensivste Produktreflex 112 liegt auf der $[110]^*$ -Achse des Edukts. Daraus ergeben sich nachfolgende Orientierungsbeziehungen:

$(110)_{\text{Ed}}$		$(112)_{\text{Prod}}$	
$[100]_{\text{Ed}}$		$[110]_{\text{Prod}}$	sowie $[001]_{\text{Prod}}$
$[010]_{\text{Ed}}$		$[001]_{\text{Prod}}$	sowie $[110]_{\text{Prod}}$

Aus den Orientierungsbeziehungen zwischen Edukt- und Produktstruktur geht hervor, dass die (112)-Ebene der Wirtsgitterverbindung, welche parallel zur (110)-Ebene der Klathratverbindung steht, zur Zwillingssebene wird, was das Auftreten der Produktreflexe 002 und 110 auf beiden a^* -Achsen erklärt.

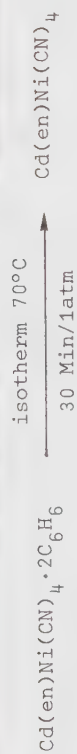
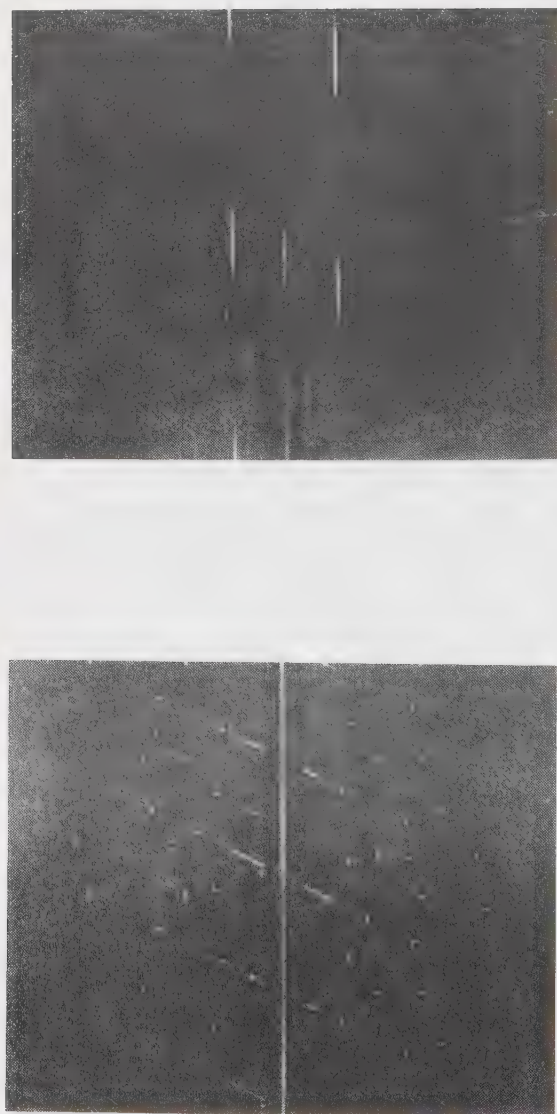


Abb. 41: Weissenberg-Röntgenaufnahmen von $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ bei Raumtemperatur (links) und nach der isothermen Zersetzung zu Cd(en)Ni(CN)_4 (rechts),

CuK_α -Strahlung

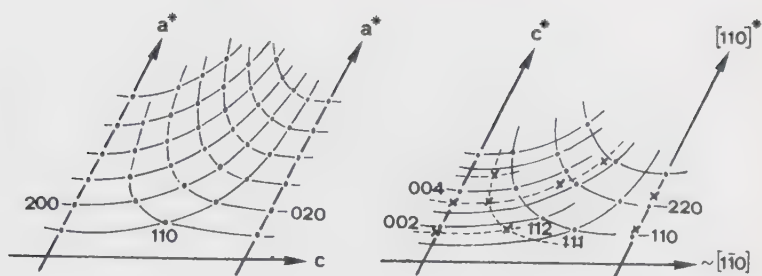


Abb.42: Orientierungsbeziehungen bei der Zersetzung von $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (links) zu Cd(en)Ni(CN)_4 (rechts)

Die zu $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ isotype Eduktstruktur $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ mit schichtenverknüpfenden Aethylendiamin-Liganden geht beim Verlust der Gastmoleküle in das gegenüber $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4$ strukturell stark verschiedenartig aufgebaute Gitter von Cd(en)Ni(CN)_4 über. Die vereinfacht dargestellten Edukt- und Produktstrukturen (Abb.43) zeigen deutlich, dass das Schichtgitter der Klathratverbindung zu einem Gitter mit über Cyanidbrücken verknüpften Ketten wird.

Dabei brechen die Aethylendiamin-Brückenbindungen zwischen Koordinationsoktaedern um die Cadmiumatome. Im Produktgitter sind die Aethylendiamin-Moleküle als zweizählige Liganden an ein Cadmium-Atom gebunden. Schon ein Vergleich der Edukt- und Produktstrukturen in ihrer relativen Lage zueinander weist auf einen komplizierten strukturellen Mechanismus hin (Abb.44).

Unter Beibehaltung der Orientierungsbeziehung $(110)_{\text{Prod}}$ parallel $(100)_{\text{Ed}}$ können die Elementarzellen parallel gegeneinander verschoben werden. In Abb.45 wurden die (001) -Ebenen des Produktes so auf die (010) -Ebene des Eduktes projiziert, dass die Diffusionswege für die Nickelatome von den Edukt-Lagen in die Produkt-Lagen möglichst klein werden, womit ver-

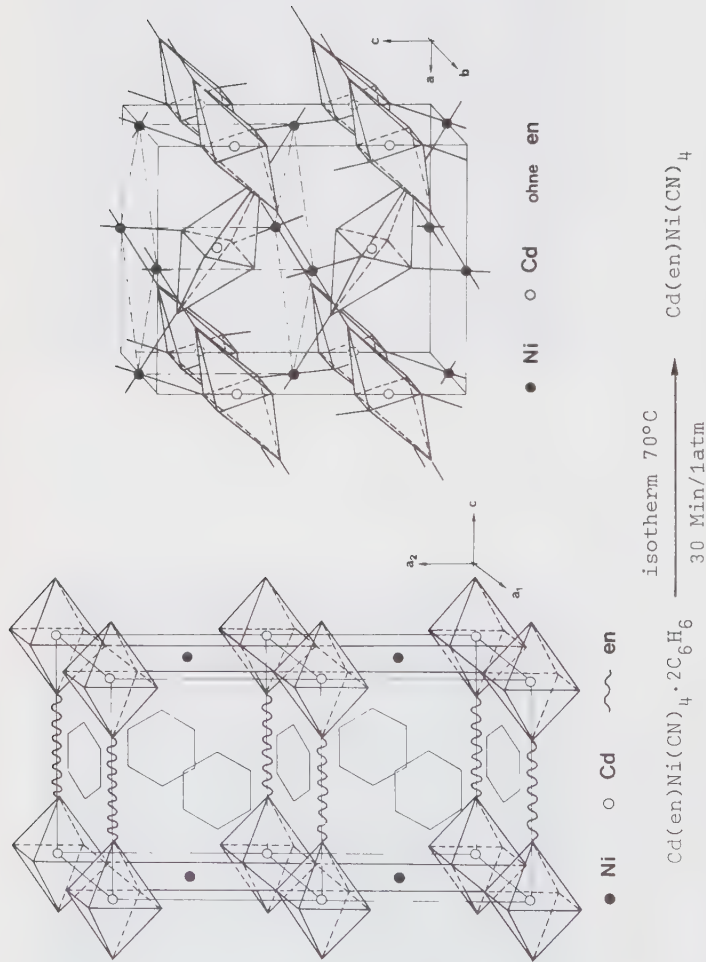


Abb. 43: Vereinfachte Darstellung der Strukturen von $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und Cd(en)Ni(CN)_4 (Zur Vereinfachung wurden die Oktaeder um die Cadmium-Atome annähernd unverzerrt gezeichnet und deren geringe Verschiebung aus den (010)-Ebenen des Produkts vernachlässigt. Die Produktstruktur ist der Uebersichtlichkeit halber inbezug auf die experimentell gefundene Orientierung um 45° gedreht dargestellt.)

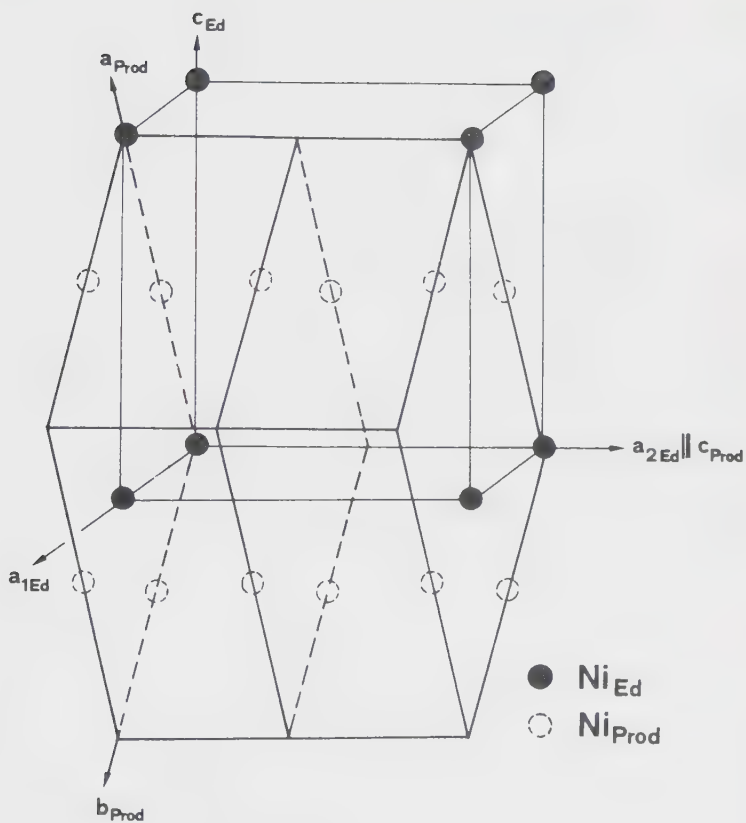


Abb. 44: Vereinfachte Darstellung der relativen Lagen der beiden Elementarzellen von $Cd(en)Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ und $Cd(en)Ni(CN)_4$ mit eingezeichneten Nickelpositionen

ständig wird, dass die Beziehung $[110]_{\text{Prod}}^*$ parallel $[100]_{\text{Ed}}^*$ auftritt. Dieselben Ueberlegungen sind auch für die zweite Orientierungsbeziehung gültig, da die a_1 - und a_2 -Richtung in der tetragonalen Zelle äquivalent sind.

Die Nickelatome werden nur wenig aus der (001)-Ebene des Eduktes verschoben (Abb.45). Die Verknüpfung der Schichten durch Aethyldiamin im Edukt wird im Produkt durch Cyanidbrücken abgelöst. Dazu ist eine grössere Verschiebung der Cadmiumatome zwischen die Eduktschichten notwendig, was aus der vereinfachten schematischen Darstellung (Abb.46) für die Koordination um Cadmium hervorgeht.

Im Gegensatz zum Klathrat $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ werden bei $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ die Schichten durch den Benzolverlust nicht enger gestapelt. Durch die Verschiebung des Cadmiumatoms aus der Schicht wird dagegen der Nickel-Nickel-Abstand in der Schicht verkürzt und die Ausbildung von über Cyanidbrücken verknüpften Ketten in $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ möglich.

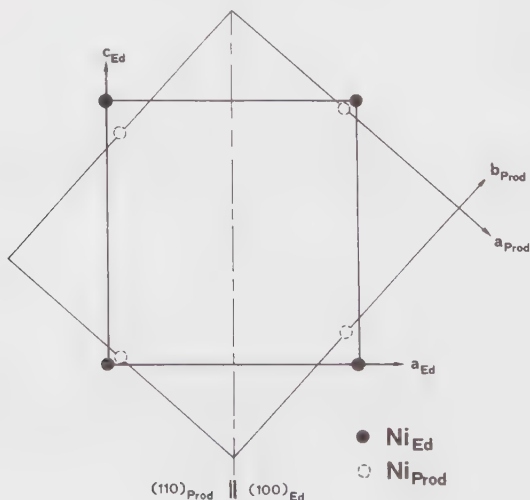


Abb.45: Verschiebung der Nickelatome aus den (001)-Ebenen des Eduktes: Projektion der (001)-Ebene des Produktes parallel der (010)-Ebene des Eduktes

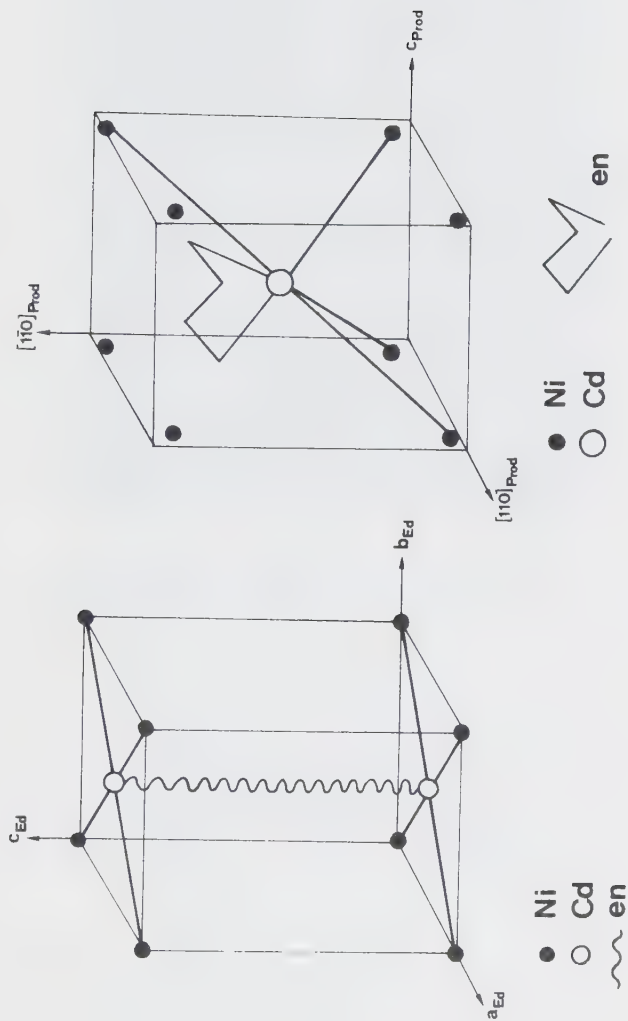


Abb. 46: Vereinfachte schematische Darstellung der Koordinationssphäre um Cadmium beim Übergang vom Edukt zum Produkt

Der strukturelle Mechanismus kann wie folgt zusammengefasst werden:

- (1) Die Schichten, in denen die Ni-Atome liegen, bleiben praktisch in derselben Orientierung erhalten, wie das Auftreten der orientierten Zersetzung zeigt.
- (2) Der Benzolverlust führt nicht einfach zu einer Verringerung der Schichtabstände wie bei $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, da dies durch das verbrückende Aethylendiamin verhindert wird.
- (3) Eine grössere Dichte wird durch den Bruch dieser Bindung und der damit verbundenen Koordinationsänderung von der trans- in die cis-Stellung am Cadmium erreicht.
- (4) Die cis-Anordnung von Aethylendiamin mit zwei Cyanidbrücken bewirkt den Bruch einer Cyanidbrücke zwischen Ni- und Cd-Atomen in der Schicht und das Knüpfen einer neuen Brücke mit einem Nickelatom der nächsten Schicht, die Nickel-Nickel-Abstände in der Schicht werden dabei kürzer.

Schon früher wurde darauf hingewiesen, dass die thermische Zersetzung der beiden Klathrate vom Iwamoto-Typ nicht orientiert verläuft. Auf Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen werden neben den Eduktreflexen Linien vom Pulverdiagramm des Produktes sichtbar. $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ zersetzt sich direkt zu $\text{Cd}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (Abb. 47) zum Wirtsgitter $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4$. Die morphologischen Untersuchungen werden möglicherweise weitere Aufschlüsse über das unterschiedliche thermische Verhalten der Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ im Vergleich zu denjenigen vom Hofmann-Typ liefern können.

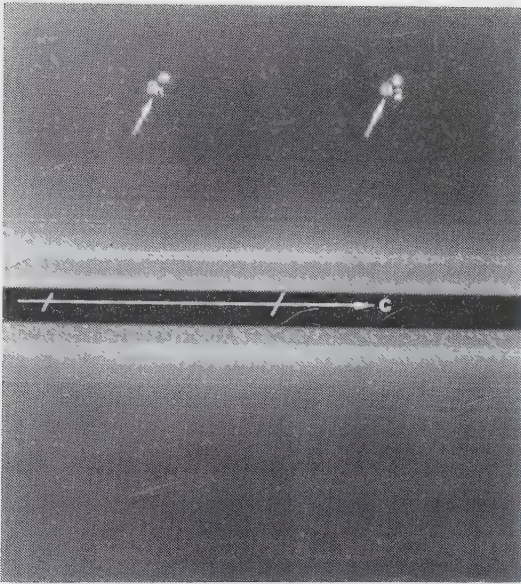


Abb.47: Weissenberg-Aufnahme von $\text{Cd(en)Cd(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ zu Beginn der thermischen Zersetzung; 40°C , CuK_α -Strahlung

5.1.4. Morphologische Betrachtungen

Die morphologischen Untersuchungen der Klathratverbindung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ im Rasterelektronenmikroskop (REM) bestätigen die Erhaltung der Schichten während der Zersetzung. Die Basisflächen der pseudomorphen Produktkristalle sind noch weitgehend unverändert. Es sind darin bis auf die starke, wachstumsbedingte Mosaikstruktur keine Risse oder Poren sichtbar. Die Rissbildung parallel zu den (001)-Ebenen weist darauf hin, dass die Diffusion des Benzols aus dem Klathratgitter parallel zu diesen Ebenen erfolgt (Abb.48). Das Hochvakuum und die Erwärmung der Probe während der Aufnahme reichen aus, um auch die Ammoniakmoleküle aus dem Gitter zu entfernen. Bei längerer Bestrahlung im Transmissions-Elektronenmikroskop kann die Zersetzung des Klathrates über das Wirtsgitter bis zum reinen Nickel anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen verfolgt werden.



Abb.48: REM-Aufnahme von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ nach teilweiser Zersetzung im Vakuum des REM

Die Produkt-Pseudomorphosen von Einkristallen der isotypen Klathratverbindung $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ zeigen nach dem Benzolverlust auf allen Grenzflächen nur noch gegeneinander verdrehte Bezirke von unter sich gleichorientierten Kristalliten. Es muss also eine dreidimensionale Diffusion der Gastmoleküle aus dem Klathratgitter möglich sein (Abb.49).



Abb.49: REM-Aufnahme von $\text{Cd(en)Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

Die REM-Aufnahmen der Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ - ohne Orientierungsbeziehung zwischen Edukt und Produkt - weisen zwar ebenfalls noch Bezirke orientierter Kristallite an der Oberfläche auf (Abb.50 und 51). Ihre Abmessungen sind jedoch wesentlich kleiner als bei den Teilchen auf Abb.48. Der Grund für die weniger ausgeprägte Orientierung der Produktkristallite dürfte durch grössere strukturelle Änderungen bedingt sein.

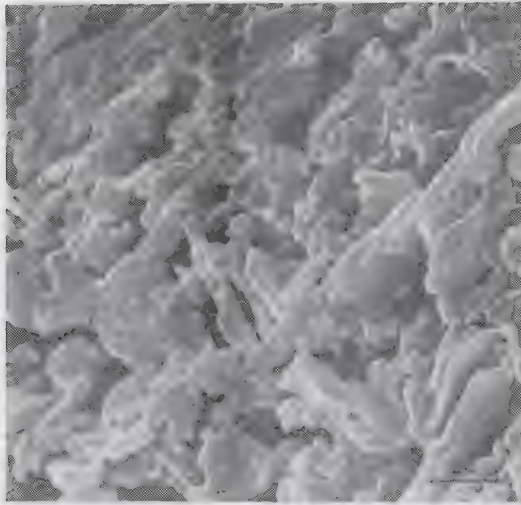


Abb.50: REM-Aufnahme von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ nach der Zersetzung im Vakuum des Rasterelektronenmikroskopes



Abb.51: REM-Aufnahme von $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ nach der Zersetzung im Vakuum des Rasterelektronenmikroskopes

5.2. Verbindungen des Typs $M(en)_n M'(CN)_4$

5.2.1. Thermisches Verhalten

Die thermischen Zersetzungskurven von Einkristallen der stöchiometrisch analogen Verbindungen $M(en)_3 M'(CN)_4$, mit $M = Ni, Cd$ und $M' = Ni$, unterscheiden sich darin, dass bei der Verbindung $Cd(en)_3 Ni(CN)_4$ die beiden ersten Stufen der Abgabe von Äthylen-diamin ineinander übergehen, bei $Ni(en)_3 Ni(CN)_4$ jedoch deutlich getrennt sind. Die Zersetzungstemperaturen (Tab.5 und 6) liegen zudem bei $Cd(en)_3 Ni(CN)_4$ für diese beiden Stufen wesentlich tiefer. Dem Verlust des dritten Äthylendiamin-Liganden folgt bei beiden Verbindungen unmittelbar anschliessend die Zersetzung des Cyanides (Abb.52).

Die Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen bestätigen das Auftreten der thermogravimetrisch festgestellten Zwischenstufen (Abb.53).

5.2.2. Strukturelle Untersuchungen

Die Auswertung der Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen sowie die Kleinstquadrat-Verfeinerung der Pulverröntgendaten ergab die in der Tab.17 enthaltenen Symmetrien, Gitterkonstanten und Raumgruppen. Die mittels Schwebemethode bestimmten Dichten stimmen gut mit den berechneten Dichten für die angenommene Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle überein.

Die Indizierung der Pulverdiagramme mit Hilfe der Einkristalldaten wurde dadurch erschwert, dass alle Elementarzellen sehr gross sind und damit bei grossen 2θ -Werten einem Reflex oft mehrere Miller'sche Indizes zugeordnet werden können (Abb.54 und Tab.18 bis 22).

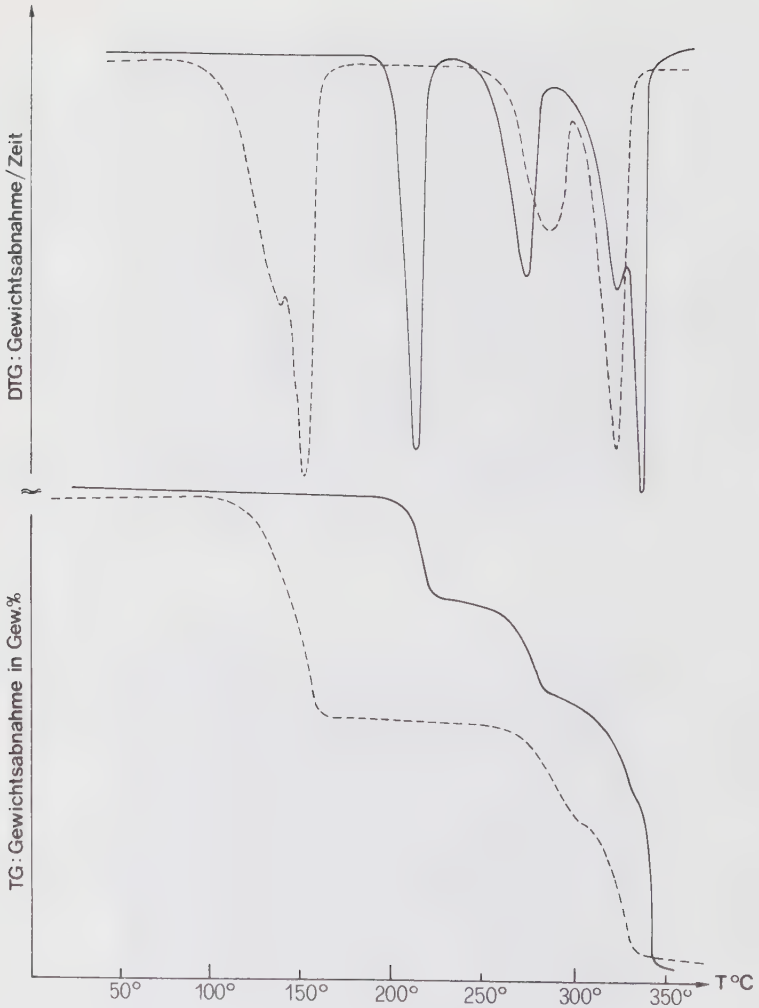


Abb.52: Thermogravimetrische Zersetzungskurven der stöchiometrisch analogen Verbindungen $\text{M}(\text{en})_3\text{M}'(\text{CN})_4$, mit $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cd}$ und $\text{M}'=\text{Ni}$; Heizrate $5^{\circ}/\text{Min}$, in Luft

----- $\text{Cd}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$
— $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$

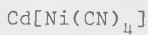
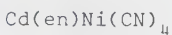
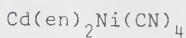
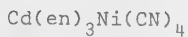
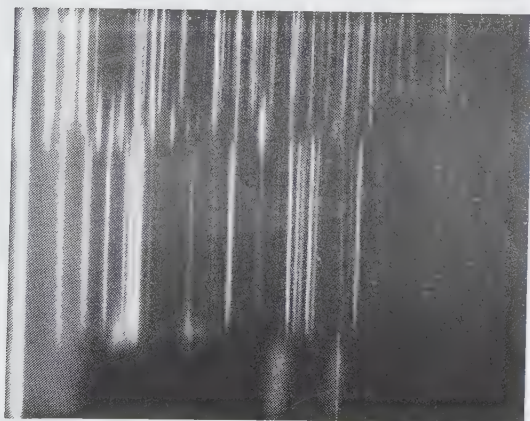
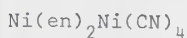
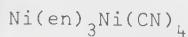
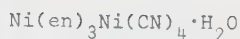
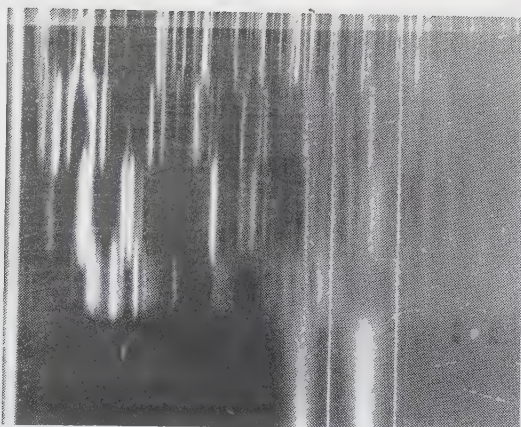


Abb.53: Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der Verbindungen $\text{M(en)}_3\text{M' (CN)}_4$, mit $\text{M} = \text{Ni, Cd}$ und $\text{M}' = \text{Ni}$; Heizrate $0.25^\circ/\text{Min}$, Belichtungszeit 60 Min, Filmgeschwindigkeit 5 mm/h, Schlitzbreite 5 mm, CuK_α -Strahlung

Tab.17: Zusammenfassung von kristallographischen Daten der neu dargestellten Verbindungen vom Typ $M(en)_n M'(CN)_4$

$M(en)_n M'(CN)_4$	Symmetrie	Elementarzelle	Raumgruppe	z	ρ_{exp}	ρ_{ber}
$Ni(en)_3 Ni(CN)_4 \cdot H_2O$	orthorhombisch	$a = 15.737 \pm 0.025$ $b = 19.826 \pm 0.041$ $c = 11.578 \pm 0.020$	Pbca	8	1.53	1.54
$Ni(en)_3 Ni(CN)_4$	monoklin	$a = 7.928 \pm 0.006$ $b = 15.103 \pm 0.015$ $c = 14.907 \pm 0.041$ $\beta = 96.18 \pm 0.10$	$P2_1/n$	4	1.48	1.50
$Ni(en)_2 Ni(CN)_4$	monoklin	$a = 7.096 \pm 0.003$ $b = 10.682 \pm 0.006$ $c = 9.922 \pm 0.006$ $\beta = 114.47 \pm 0.04$	$P2_1/n$	2	1.65	1.66
$Cd(en)_3 Ni(CN)_4$	monoklin	$a = 16.275 \pm 0.008$ $b = 8.909 \pm 0.005$ $c = 14.352 \pm 0.011$ $\beta = 114.07 \pm 0.04$	$P2_1/n$	4	1.56	1.59
$Cd(en)_2 Ni(CN)_4$	monoklin	$a = 11.664 \pm 0.017$ $b = 9.301 \pm 0.010$ $c = 13.978 \pm 0.017$ $\beta = 106.30 \pm 0.11$	$P2_1/n$	4	1.81	1.80

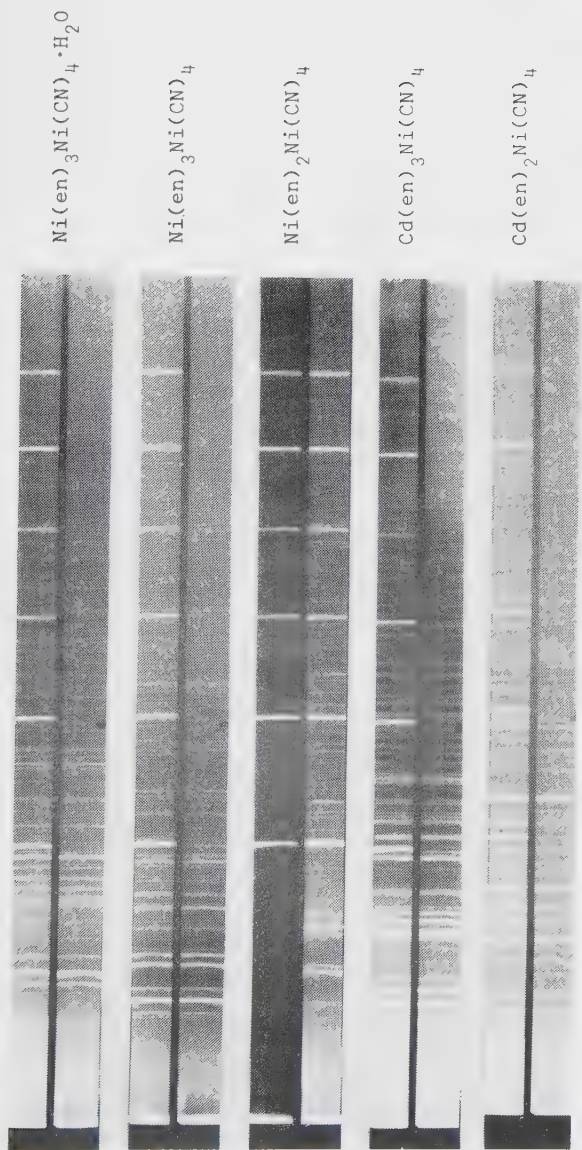


Abb. 54: Pulverröntgen-Aufnahmen der neu dargestellten Verbindungen vom Typ $\text{M(en)}_n\text{M' (CN)}_4$, CuK_α - Strahlung, interne Eichung mit KCl

Tab.18: Indiziertes Pulver-Röntgendiagramm von



$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
11.25	5	7.858	7.868	96	95.8	2 0 0
11.74	15	7.531	7.530	105	104.6	0 2 1
12.14	10	7.284	7.314	112	110.9	2 1 2
13.05	<5	6.778	6.793	129	128.6	1 2 1
14.33	5	6.176	6.183	156	155.2	2 1 1
			6.163		156.2	2 2 0
15.24	70	5.889	5.789	176	177.0	0 0 2
16.28	100	5.440	5.440	200	200.5	2 2 1
17.50	<5	5.063	5.061	231	231.7	2 3 0
17.86	45	4.962	4.956	241	241.5	0 4 0
18.98	5	4.672	4.663	272	272.9	2 0 2
19.50	10	4.548	4.557	287	285.8	0 4 1
			4.539		288.0	2 1 2
20.58	<5	4.312	4.304	319	320.2	3 2 1
21.14	5	4.199	4.197	336	336.8	1 3 2
			4.194		337.3	2 4 0
22.60	20	3.931	3.934	384	383.3	4 0 0
22.81	45	3.895	3.887	391	392.6	3 0 2
23.02	<5	3.860	3.859	398	398.4	4 1 0
23.27	25	3.819	3.815	407	407.7	3 1 2
			3.810		408.7	2 3 2
23.54	20	3.776	3.765	416	418.5	0 4 2
24.29	25	3.661	3.661	443	442.7	4 1 1
			3.657		443.7	4 2 0
25.10	5	3.545	3.541	472	473.2	2 5 0
25.28	20	3.520	3.506	479	482.7	1 2 3
25.50	5	3.490	3.487	487	487.9	4 2 1
26.24	15	3.393	3.396	515	514.4	2 4 2
26.52	10	3.358	3.351	526	528.5	3 3 2

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
27.12	30	3.285	3.271	550	554.5	2 2 3
27.34	40	3.259	3.260	559	558.1	1 3 3
			3.254		560.3	4 0 2
27.75	15	3.212	3.211	575	575.4	4 1 2
28.56	10	3.123	3.115	608	611.6	1 6 1
29.71	15	3.004	3.002	657	658.3	5 1 1
30.21	25	2.956	2.966	679	674.3	3 2 3
			2.946		683.5	2 6 1
31.25	<5	2.860	2.864	725	723.2	0 1 4
31.57	5	2.832	2.823	740	744.4	1 6 2
31.67	5	2.823	2.818	745	747.2	1 1 4
32.03	<5	2.792	2.793	761	760.7	4 5 0
32.85	20	2.724	2.724	800	799.6	1 5 3
			2.720		801.8	4 4 2
34.43	15	2.603	2.600	876	877.5	6 1 0
35.29	5	2.541	2.537	919	921.8	6 1 1
			2.536		922.8	6 2 0
35.71	10	2.512	2.512	940	940.6	1 7 2
			2.510		941.7	0 6 3

Tab.19: Indiziertes Pulver-Röntgendiagramm von $\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	h k l
11.70	15	7.557	7.552	104	104.0	0 2 0
12.12	40	7.296	7.292	111	111.6	1 0 $\bar{1}$
13.30	80	6.651	6.653	134	134.1	0 1 2
14.47	70	6.116	6.100	159	159.5	1 1 1
16.03	5	5.524	5.453	194	199.5	1 2 0
16.74	100	5.291	5.289	212	212.1	0 2 2
16.90	20	5.242	5.246	216	215.6	1 2 $\bar{1}$
17.70	100	5.007	4.998	237	237.5	1 2 1
18.22	20	4.865	4.858	251	251.4	1 1 2
20.19	35	4.394	4.405	307	305.8	1 0 $\bar{3}$
20.89	<5	4.249	4.244	329	329.5	1 2 2
			4.243		329.6	1 3 0
22.16	75	4.008	4.018	369	367.5	1 3 1
22.50	10	3.948	3.941	381	382.0	2 0 0
23.39	35	3.800	3.805	411	409.8	1 2 $\bar{3}$
			3.790		413.2	2 1 $\bar{1}$
23.53	35	3.778	3.778	416	415.8	1 3 $\bar{2}$
			3.776		416.2	0 4 0
24.00	<5	3.705	3.705	432	432.2	0 0 4
24.70	10	3.601	3.604	457	456.9	2 1 1
25.50	10	3.541	3.544	473	472.3	2 1 $\bar{2}$
			3.533		475.5	1 2 3
25.61	10	3.475	3.476	491	491.2	2 2 $\bar{1}$
26.12	25	3.409	3.411	511	510.0	1 1 $\bar{4}$
			3.405		511.7	1 4 0
26.55	40	3.354	3.353	527	527.7	1 4 $\bar{1}$
27.15	20	3.282	3.283	551	550.3	2 2 $\bar{2}$
27.30	20	3.264	3.256	557	559.8	2 1 2

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
28.07	15	3.176	3.177	588	588.0	1 2 $\bar{4}$
28.70	20	3.108	3.103	614	616.1	2 3 0
29.18	5	3.058	3.050	635	637.8	2 2 2
31.10	30	2.873	2.875	719	718.0	1 3 $\bar{4}$
31.18	5	2.866	2.867	722	722.0	1 4 $\bar{3}$
31.33	5	2.853	2.857	729	726.7	2 0 $\bar{4}$
32.02	10	2.793	2.791	761	761.8	1 5 $\bar{1}$
32.46	5	2.756	2.759	781	779.3	0 2 5
			2.751		783.7	1 5 1
32.79	20	2.729	2.726	779	798.2	2 4 0
33.32	40	2.687	2.690	822	820.2	1 2 $\bar{5}$
			2.681		825.5	1 0 5
34.36	<5	2.608	2.603	872	875.7	1 5 2
35.45	15	2.530	2.529	927	927.7	2 1 4
			2.529		927.9	3 1 $\bar{2}$
			2.526		929.5	1 2 5
36.34	<5	2.470	2.470	972	972.4	0 0 6
			2.468		973.9	2 1 $\bar{5}$
36.86	10	2.436	2.438	999	998.4	0 1 6
37.22	10	2.414	2.410	1018	1021.7	1 5 3
37.45	5	2.399	2.400	1031	1030.2	3 1 $\bar{3}$
			2.398		1031.9	1 6 0
			2.397		1032.3	2 5 0
37.68	10	2.385	2.383	1043	1044.4	0 6 2
38.14	15	2.358	2.355	1067	1069.8	1 6 1
38.53	5	2.335	2.335	1089	1087.8	3 3 $\bar{1}$
			2.332		1091.5	0 4 5
39.55	15	2.277	2.278	1145	1142.9	2 4 $\bar{4}$
40.16	<5	2.243	2.243	1179	1179.5	0 6 3

Tab.20: Indiziertes Pulver-Röntgendiagramm von $\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
12.84	5	6.889	6.897	125	124.7	0 1 1
13.11	15	6.747	6.737	130	130.7	1 0 $\bar{1}$
16.03	100	5.524	5.527	194	194.2	1 1 0
16.80	45	5.336	5.341	208	208.0	0 2 0
19.31	<5	4.593	4.597	281	280.7	0 2 1
19.64	75	4.516	4.515	291	291.0	0 0 2
19.94	<5	4.449	4.453	300	299.2	1 0 1
20.48	85	4.333	4.328	316	316.7	1 1 $\bar{2}$
21.21	15	4.185	4.185	339	338.7	1 2 $\bar{1}$
21.59	25	4.113	4.110	351	351.2	1 1 1
25.81	<5	3.449	3.448	499	499.0	0 2 2
26.03	5	3.420	3.421	507	507.2	1 2 1
26.48	<5	3.363	3.361	525	525.1	2 1 $\bar{1}$
26.91	5	3.310	3.312	541	540.7	0 3 1
27.60	10	3.229	3.229	569	568.9	2 0 0
28.24	50	3.157	3.155	595	596.1	1 1 $\bar{3}$
28.61	45	3.117	3.118	611	610.2	1 3 0
29.62	20	3.013	3.013	653	653.7	1 1 2
30.24	5	2.953	2.951	680	681.1	2 2 $\bar{1}$
30.84	15	2.897	2.897	707	706.7	0 1 3
31.34	15	2.852	2.849	730	730.8	2 2 $\bar{2}$
32.16	<5	2.781	2.781	767	767.2	1 3 1
32.35	70	2.765	2.764	776	776.9	2 2 0
33.53	15	2.670	2.671	832	831.9	0 4 0
34.14	15	2.624	2.623	862	862.2	2 1 1
			2.622		862.7	0 2 3
35.39	<5	2.534	2.531	924	926.0	2 2 $\bar{3}$
36.38	10	2.467	2.468	974	974.2	1 4 0
37.23	30	2.413	2.414	1019	1018.2	2 2 1
			2.410		1021.1	1 1 $\bar{4}$
37.90	15	2.372	2.367	1055	1058.7	2 0 $\bar{4}$

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h	k	l
38.20	5	2.354	2.355	1071	1069.7	1	3	2
39.01	5	2.307	2.304	1115	1117.4	3	1	$\bar{2}$
39.16	5	2.298	2.299	1123	1122.7	0	3	3
			2.299		1122.9	0	4	2
39.86	20	2.259	2.258	1163	1164.0	0	0	4
40.50	<5	2.225	2.226	1198	1197.0	2	0	2
41.62	15	2.168	2.164	1262	1266.7	2	2	$\bar{4}$
41.76	10	2.161	2.158	1270	1273.4	3	2	$\bar{2}$
42.80	15	2.111	2.110	1331	1332.1	3	1	0
43.15	5	2.095	2.093	1352	1354.8	2	4	$\bar{2}$
43.46	10	2.080	2.080	1371	1371.9	0	2	4
			2.079		1372.6	0	5	1
44.00	15	2.056	2.058	1403	1400.8	2	4	0
			2.055		1405.0	2	2	2
44.50	10	2.034	2.034	1434	1433.7	1	4	2
44.64	10	2.028	2.028	1442	1442.1	1	5	0
45.24	5	2.003	1.999	1479	1484.8	3	1	$\bar{4}$
46.05	5	1.969	1.967	1530	1533.4	3	3	$\bar{2}$
46.64	<5	1.946	1.945	1567	1568.0	3	3	$\bar{1}$
47.84	<5	1.900	1.900	1644	1644.3	3	3	$\bar{3}$
48.64	5	1.870	1.871	1696	1695.3	1	1	4
49.42	15	1.843	1.843	1747	1747.6	1	2	$\bar{5}$
			1.842		1748.0	3	3	0
51.64	5	1.766	1.768	1897	1897.4	3	4	$\bar{2}$
53.06	<5	1.724	1.724	1995	1995.9	0	4	4
53.59	5	1.709	1.710	2032	2028.9	2	4	2
55.50	5	1.654	1.656	2166	2162.8	0	6	2

Tab.21: Indiziertes Pulver-Röntgendiagramm von $\text{Cd(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
11.53	65	7.668	7.641	100	101.6	1 1 0
11.89	35	7.436	7.430	107	107.5	2 0 0
12.00	20	7.368	7.368	109	109.3	0 1 1
13.50	100	6.553	6.552	138	138.2	0 0 2
13.89	20	6.370	6.369	146	146.3	2 0 $\bar{2}$
14.86	100	5.956	5.959	167	167.1	2 1 $\bar{1}$
15.86	30	5.583	5.586	190	190.1	1 1 $\bar{2}$
17.26	<5	5.133	5.181	225	221.0	2 1 $\bar{2}$
18.81	15	4.713	4.719	267	266.5	2 1 1
19.60	35	4.525	4.527	289	289.5	1 1 2
19.91	45	4.455	4.455	298	299.0	0 2 0
20.13	50	4.407	4.406	305	305.6	3 1 $\bar{2}$
20.51	45	4.326	4.329	316	316.6	3 1 0
21.12	35	4.202	4.205	335	335.6	1 2 $\bar{1}$
21.40	80	4.148	4.153	344	344.1	2 1 $\bar{3}$
			4.146		345.1	2 0 2
22.16	80	4.007	4.008	369	369.3	4 0 $\bar{2}$
22.65	25	3.922	3.924	385	385.3	1 2 1
			3.922		385.7	0 1 3
23.28	<5	3.817	3.821	407	406.5	2 2 0
23.95	40	3.712	3.715	430	429.9	4 0 0
24.15	40	3.682	3.684	437	437.2	0 2 2
24.36	5	3.650	3.650	445	445.3	2 2 $\bar{2}$
25.88	10	3.439	3.442	501	500.8	3 2 $\bar{1}$
26.28	15	3.388	3.386	516	517.4	4 1 $\bar{3}$
27.28	75	3.266	3.270	556	555.0	1 1 $\bar{4}$
27.44	85	3.247	3.248	562	562.3	1 2 $\bar{3}$
27.65	5	3.223	3.223	571	571.1	3 1 $\bar{4}$
27.98	45	3.186	3.185	584	585.1	4 0 $\bar{4}$
28.44	10	3.135	3.134	603	603.9	3 1 2
29.22	40	3.053	3.054	636	636.1	5 1 $\bar{2}$

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
29.45	50	3.030	3.035	646	644.1	2 2 2
29.95	<5	2.980	2.980	667	668.3	4 2 $\bar{2}$
30.66	30	2.913	2.912	698	699.6	1 3 0
30.95	45	2.886	2.888	711	711.4	1 2 3
31.31	35	2.854	2.853	728	728.9	4 2 0
31.73	35	2.817	2.819	747	746.5	5 1 0
32.16	20	2.780	2.781	767	766.9	4 0 2
32.63	30	2.741	2.744	789	788.1	1 3 $\bar{2}$
32.77	20	2.730	2.731	795	795.4	3 2 $\bar{4}$
33.00	30	2.712	2.711	806	807.2	6 0 $\bar{2}$
33.95	15	2.638	2.640	852	851.2	3 1 3
			2.639		851.8	0 2 4
34.65	40	2.586	2.586	886	887.5	1 3 2
35.00	60	2.561	2.562	904	903.4	3 3 $\bar{2}$
			2.560		905.3	5 1 1
35.44	45	2.530	2.529	926	927.4	6 1 $\bar{1}$
35.68	5	2.514	2.514	938	938.5	0 1 5
36.23	20	2.477	2.477	966	967.3	6 0 0
36.55	30	2.456	2.456	983	983.7	0 3 3
37.49	25	2.396	2.398	1032	1031.8	3 2 $\bar{5}$
38.12	25	2.358	2.360	1066	1065.4	1 2 $\bar{5}$
			2.359		1065.9	2 2 2
38.29	15	2.348	2.349	1075	1075.4	3 2 3
39.00	25	2.307	2.308	1114	1113.8	4 1 3

Tab.22: Indiziertes Pulver-Röntgendiagramm von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$

$2\theta_{\text{beob}}$	I/I_0	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4_{\text{beob}}$	$\sin^2\theta \cdot 10^4_{\text{ber}}$	h k l
8.72	40	10.131	10.103	57	58.1	1 0 $\bar{1}$
11.57	60	7.641	7.644	101	101.6	0 1 1
12.35	5	7.160	7.154	115	115.9	1 1 0
12.90	20	6.856	6.843	126	126.7	1 1 $\bar{1}$
13.16	10	6.721	6.708	131	131.8	0 0 2
15.00	20	5.901	5.889	170	171.1	1 1 1
16.29	65	5.436	5.441	200	200.4	0 1 2
16.40	40	5.400	5.401	203	203.4	1 1 $\bar{2}$
17.51	45	5.060	5.052	231	232.5	2 0 $\bar{2}$
18.06	20	4.907	4.901	246	246.5	2 1 $\bar{1}$
18.45	55	4.804	4.796	256	257.9	2 1 0
19.09	15	4.645	4.650	274	274.3	0 2 0
19.66	25	4.511	4.508	291	292.1	1 1 2
20.21	40	4.390	4.394	307	307.3	0 2 1
20.65	<5	4.297	4.295	321	321.7	1 2 0
21.06	20	4.214	4.224	333	332.5	1 2 $\bar{1}$
21.43	45	4.142	4.141	345	346.1	1 1 $\bar{3}$
22.05	10	4.027	4.030	365	365.2	0 1 3
22.40	10	3.965	3.968	377	376.8	1 2 1
22.83	10	3.891	3.888	391	392.5	3 0 $\bar{1}$
23.35	55	3.806	3.808	409	409.2	1 2 $\bar{2}$
			3.805		409.9	2 0 2
24.78	25	3.589	3.587	460	461.1	3 1 $\bar{1}$
25.29	10	3.518	3.521	479	478.5	2 1 2
			3.519		479.1	1 1 3
25.80	15	3.450	3.452	498	497.9	1 2 2
26.48	5	3.363	3.360	524	525.5	3 0 1
26.85	20	3.317	3.317	539	539.4	2 0 $\bar{4}$
27.24	20	3.270	3.271	554	554.8	1 1 $\bar{4}$

$2\theta_{\text{beob}}$	$\frac{I}{I_0}$	d_{beob}	d_{ber}	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ beob	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ ber	h k l
27.65	10	3.223	3.224	571	571.0	0 2 3
28.24	15	3.157	3.160	595	594.1	3 1 1
			3.155		596.0	0 1 4
29.58	30	3.017	3.021	651	650.2	0 3 1
29.90	15	2.958	2.988	665	664.6	1 3 0
30.09	<5	2.967	2.964	673	675.4	1 3 $\bar{1}$
30.36	10	2.941	2.945	685	684.2	2 2 2
			2.943		684.8	1 2 3
30.64	15	2.915	2.913	698	699.2	3 2 $\bar{2}$
30.94	5	2.887	2.887	711	711.9	4 0 $\bar{2}$
31.40	<5	2.846	2.847	732	732.0	1 1 4
31.94	100	2.799	2.802	756	755.9	3 1 $\bar{4}$
			2.799		757.4	4 0 0
32.42	<5	2.759	2.757	779	780.4	4 1 $\bar{2}$
32.75	15	2.732	2.730	794	795.2	2 3 $\bar{1}$
33.73	<5	2.654	2.656	841	840.8	1 3 2
34.63	20	2.588	2.591	885	883.9	2 3 1
34.79	25	2.576	2.577	893	893.4	2 2 3
35.12	<5	2.553	2.548	910	913.9	0 3 3
35.67	5	2.514	2.515	938	937.7	1 2 4
35.85	5	2.502	2.502	947	947.6	4 1 1
36.15	5	2.482	2.483	962	962.7	2 1 4
36.42	5	2.464	2.466	976	976.0	4 2 $\bar{1}$
36.60	5	2.453	2.453	985	986.1	3 1 $\bar{5}$
37.55	5	2.393	2.394	1035	1038.8	1 2 $\bar{5}$

Die Struktur von $\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ ist wahrscheinlich isotyp zur in der Literatur [87] beschriebenen Struktur von $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$ (Abb.55).

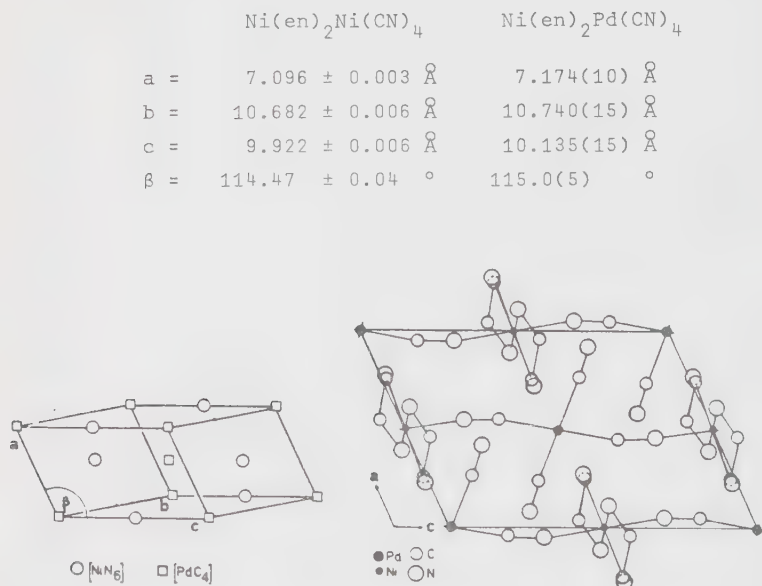


Abb.55: Elementarzelle von $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$ entlang der b-Achse, ohne Wasserstoffatom

Das deutlich abweichende Pulver-Röntgendiagramm der stöchiometrisch analogen Verbindung $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ weist auf einen anderen strukturellen Aufbau hin, was durch eine vollständige Strukturbestimmung in dieser Arbeit bestätigt wurde.

Der auf einem Glasfaden montierte und vermessene Einkristall für die Intensitätsmessungen auf dem Vierkreis-Diffraktometer ist in Abb.56 schematisch dargestellt.

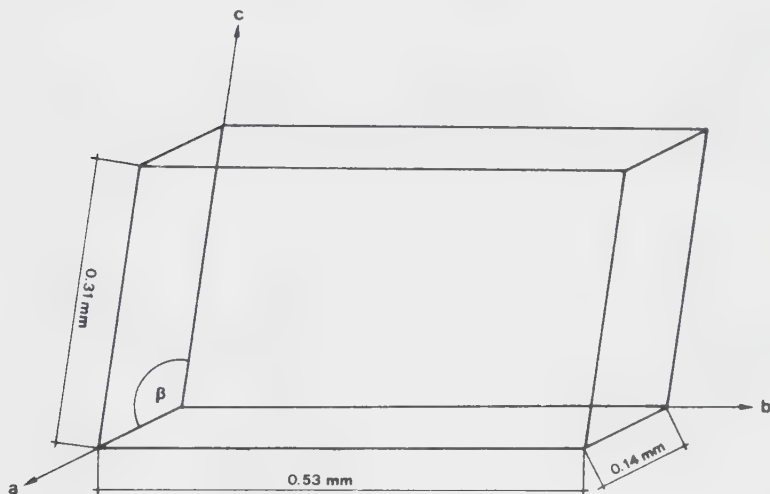


Abb.56: Schematische Darstellung des zur Strukturbestimmung montierten $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ -Einkristalles

Die Registrierung der Reflexe erfolgte mit der ω -2 θ -Scan Methode. Zur internen Eichung wurden drei Standard-Reflexe periodisch nach jeweils 100 Reflexen gemessen. Die Messung der Untergrundintensitäten erfolgte während 10 Sekunden auf beiden Seiten eines jeden Reflexes.

Von den total 7243 gemessenen Reflexen (inkl. Standard-Reflexe) im 2 θ -Bereich von 2.5° bis 70° verblieben nach der Mittelwertbildung für äquivalente Reflexe deren 5964. Davon wurden gemäss der Bedingung $\geq 3\sigma(I)$ total 3737 als beobachtet taxiert.

Die Auswertung des Datensatzes erfolgte analog derjenigen für Cd(en)Ni(CN)_4 (Zf.5.1.2., p. 62). Die Lagen der schweren Atome Ni und Cd konnten anhand der dreidimensionalen Pattersonsynthese bestimmt werden. Die Lageparameter der Kohlen- und Stickstoffatome wurden schrittweise aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt und anschliessend die Wasserstoffatome nach sinnvollen Bindungsabständen und Bindungswinkeln zu den C- und N-Atomen eingesetzt.

Der letzte Zyklus der Vollmatrix-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome - mit Ausnahme der isotropen Behandlung der Wasserstoffatome - ergab folgende Werte für R und R_w :

$$R = 0.039$$

$$R_w = 0.024$$

Die aus der Strukturbestimmung resultierenden Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 23 und 24 zusammengefasst.

Tab.23: Atomkoordinaten von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$

ATOM	x	y	z
Cd	0.3637(1)	0.1506(1)	0.1878(1)
Ni	0.8870(1)	0.1514(1)	0.0476(1)
C(1)	0.5271(4)	-0.1257(4)	0.2260(3)
N(1)	0.4003(3)	-0.0972(3)	0.2157(2)
C(2)	0.6058(3)	-0.0149(5)	0.2882(3)
N(2)	0.5769(3)	0.1274(3)	0.2402(2)
C(3)	0.3313(4)	0.3383(6)	-0.0042(3)
N(3)	0.3601(3)	0.1896(4)	0.0203(2)
C(4)	0.3877(5)	0.4352(5)	0.0764(4)
N(4)	0.3605(3)	0.4031(3)	0.1698(3)
C(5)	0.3825(3)	0.2356(4)	0.4359(3)
N(5)	0.3700(3)	0.1786(4)	0.3620(2)
C(6)	0.0544(3)	0.1386(4)	0.0907(3)
N(6)	0.1553(2)	0.1335(3)	0.1275(2)
C(7)	0.8772(3)	0.0233(4)	0.1480(3)
N(7)	0.6348(3)	0.4433(4)	0.2942(3)
C(8)	0.7234(4)	0.1747(4)	0.0251(3)
N(8)	0.6232(3)	0.1876(4)	0.0159(2)
H(1)	0.3824	-0.1277	0.2773
H(2)	0.3484	-0.1544	0.1630
H(3)	0.5484	-0.2207	0.2516
H(4)	0.5366	-0.1250	0.1581
H(5)	0.5911	-0.0120	0.3517
H(6)	0.6874	-0.0384	0.2961
H(7)	0.6143	0.2013	0.2864
H(8)	0.6111	0.1328	0.1843
H(9)	0.4377	0.1696	0.0072
H10)	0.3039	0.1265	-0.0257
H(11)	0.3471	0.3690	-0.0642
H(12)	0.2445	0.3513	-0.0143
H(13)	0.4776	0.4222	0.0926
H(14)	0.3762	0.5357	0.0611
H(15)	0.4131	0.4518	0.2271
H(16)	0.2804	0.4418	0.1645

Tab.24: Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren
(U_{ij} in $\text{\AA} \cdot 10^2$) in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$

ATOM	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cd	3.12(1)	4.14(2)	3.69(2)	0.11(2)	1.01(1)	0.35(2)
Ni	2.70(3)	4.21(3)	3.41(3)	-0.33(3)	0.82(2)	0.14(3)
C(1)	6.35(31)	5.10(32)	6.09(31)	1.46(25)	2.04(26)	0.73(24)
N(1)	4.58(22)	4.13(21)	4.05(19)	-0.70(17)	0.92(17)	0.24(16)
C(2)	4.39(27)	6.29(33)	5.43(29)	1.18(24)	0.52(22)	0.41(26)
N(2)	3.74(19)	5.40(25)	5.55(22)	-0.59(18)	1.16(17)	-0.42(19)
C(3)	8.29(37)	8.73(41)	5.17(30)	0.06(34)	0.73(27)	3.24(32)
N(3)	3.66(19)	6.53(26)	3.48(18)	-0.41(18)	1.24(15)	-0.26(18)
C(4)	13.76(53)	4.83(34)	9.21(46)	-1.01(34)	3.64(42)	1.95(33)
N(4)	5.01(22)	3.90(20)	5.95(25)	-0.07(17)	1.56(20)	-0.92(18)
C(5)	3.62(22)	4.58(26)	3.68(23)	0.45(19)	1.22(18)	0.44(21)
N(5)	5.92(24)	7.94(30)	3.70(21)	0.26(21)	1.96(19)	-0.67(20)
C(6)	3.96(22)	4.08(25)	3.84(22)	-0.56(21)	1.55(18)	-0.39(20)
N(6)	3.05(18)	6.01(24)	5.27(22)	-0.58(18)	1.23(17)	-0.13(19)
C(7)	3.40(22)	4.60(28)	5.07(29)	0.03(20)	0.90(20)	0.56(22)
N(7)	5.88(26)	8.18(32)	9.21(34)	-0.98(24)	2.52(24)	-4.48(26)
C(8)	4.38(24)	4.31(27)	3.35(21)	-0.09(21)	1.41(19)	0.24(19)
N(8)	3.62(20)	7.82(29)	5.63(23)	0.24(20)	1.55(18)	0.21(21)

Im Gegensatz zur Struktur von $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$ bzw.

$\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ sind die beiden Äthylendiamin-Liganden in cis-Stellung an das Cadmiumatom gebunden (Abb.57).

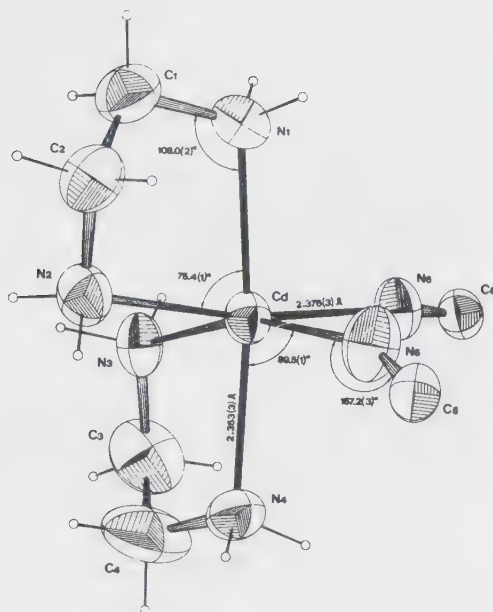


Abb.57: Interatomare Abstände und Bindungswinkel innerhalb der verzerrten oktaedrischen Anordnung um das Cadmium-Zentralatom in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$

Die quadratisch planare Anordnung der Cyanid-Kohlenstoffatome um das Nickel ist wie in Cd(en)Ni(CN)_4 nur schwach verzerrt. Die Verknüpfung der Koordinations-Oktaeder um Cadmiumatome mit den quadratisch planar koordinierten Nickelatomen zu Ketten erfolgt im Gegensatz zur Verbindung $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$ nicht über beide Oktaeder-Spitzen (Abb.58).

Die Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab.25 zusammengestellt.

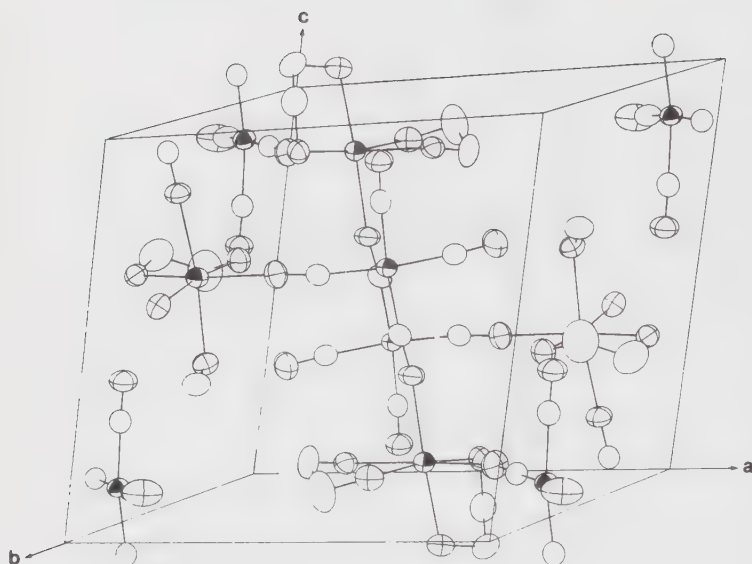


Abb.58: Perspektivische Darstellung der Struktur von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$, ohne Wasserstoffatome

-  Cd (oktaedrisch koordiniert mit N)
-  N (Aethylendiamin und Cyanidbrücken)
-  C (Aethylendiamin und Cyanidbrücken)
-  Ni (quadratisch planar koordiniert durch C)

Tab.25: Bindungsabstände und Bindungswinkel in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$

Bindungsabstände (Å)		Bindungswinkel (Grad)	
$\text{Cd-N}_1(\text{en})$	2.345(3)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_2$	75.44(11)
$\text{Cd-N}_2(\text{en})$	2.362(3)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_3$	105.91(11)
$\text{Cd-N}_3(\text{en})$	2.344(3)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_4$	172.34(10)
$\text{Cd-N}_4(\text{en})$	2.353(3)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_5$	89.03(11)
$\text{Cd-N}_5(\text{CN})$	2.434(3)	$\text{N}_1\text{-Cd-N}_6$	95.85(11)
$\text{Cd-N}_6(\text{CN})$	2.376(3)	$\text{Cd-N}_5\text{-C}_5$	157.22(32)
$\text{Ni-C}_5(\text{CN})$	1.856(4)	$\text{Cd-N}_6\text{-C}_6$	171.63(30)
$\text{Ni-C}_6(\text{CN})$	1.877(4)	$\text{Ni-C}_5\text{-N}_5$	171.78(32)
$\text{Ni-C}_7(\text{CN})$	1.864(4)	$\text{Ni-C}_6\text{-N}_6$	172.32(35)
$\text{Ni-C}_8(\text{CN})$	1.856(4)	$\text{C}_5\text{-Ni-C}_7$	172.67(16)
$\text{C}_1\text{-N}_1(\text{en})$	1.467(6)	$\text{C}_6\text{-Ni-C}_7$	89.75(16)
$\text{C}_2\text{-N}_2(\text{en})$	1.475(6)	$\text{N}_1\text{-C}_1\text{-C}_2$	111.94(35)
$\text{C}_3\text{-N}_3(\text{en})$	1.436(6)	$\text{N}_3\text{-C}_3\text{-C}_4$	112.75(36)
$\text{C}_4\text{-N}_4(\text{en})$	1.436(6)		
$\text{C}_1\text{-C}_2(\text{en})$	1.485(6)		
$\text{C}_3\text{-C}_4(\text{en})$	1.445(7)		
$\text{C}_5\text{-N}_5(\text{CN})$	1.132(5)		
$\text{C}_6\text{-N}_6(\text{CN})$	1.145(4)		
$\text{C}_7\text{-N}_7(\text{CN})$	1.133(6)		
$\text{C}_8\text{-N}_8(\text{CN})$	1.145(5)		
$\text{C}_1\text{-H}_1(\text{en})$	0.957(4)		
$\text{C}_2\text{-H}_2(\text{en})$	0.948(5)		
$\text{C}_3\text{-H}_3(\text{en})$	0.950(5)		
$\text{C}_4\text{-H}_4(\text{en})$	0.956(5)		
$\text{N}_1\text{-H}_1(\text{en})$	0.969(3)		
$\text{N}_2\text{-H}_2(\text{en})$	0.959(3)		
$\text{N}_3\text{-H}_3(\text{en})$	0.974(3)		
$\text{N}_4\text{-H}_4(\text{en})$	0.971(3)		

Ein Vergleich mit den interatomaren Abständen in der Struktur von Cd(en)Ni(CN)_4 (Tab.15) zeigt nur kleine Unterschiede. Die C-C-Abstände in Aethylendiamin sind etwas kürzer. Die C-H- und N-H-Abstände mit Werten knapp unter 1 Å entsprechen den Erwartungen.

5.2.3. Untersuchungen der Topotaxie bei der thermischen Zersetzung

Die strukturellen Beziehungen zwischen den neu bestimmten Strukturen $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ und Cd(en)Ni(CN)_4 können den Weissenberg-Aufnahmen (Abb.59) entnommen werden. Die Auswertung des Texturdiagrammes vom Zersetzungsprodukt Cd(en)Ni(CN)_4 ergibt drei Orientierungen zum Edukt $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ (Abb.60).

$$\begin{array}{llll}
 (1) & (101)_{\text{Ed}} & \parallel & (001)_{\text{Prod}} \\
 & (10\bar{1})_{\text{Ed}} & \parallel^*) & (010)_{\text{Prod}} \\
 & [010]_{\text{Ed}} & \parallel & [100]_{\text{Prod}}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{llll}
 (2) & (10\bar{1})_{\text{Ed}} & \parallel & (010)_{\text{Prod}} \\
 & (101)_{\text{Ed}} & \parallel^*) & (001)_{\text{Prod}} \\
 & [010]_{\text{Ed}} & \parallel & [100]_{\text{Prod}}
 \end{array}$$

*) mit einer Winkelverschiebung von 100° auf 90°
(die bei Orientierung (1) die eine, bei Orientierung (2) die andere reziproke Richtung betrifft)

$$\begin{array}{llll}
 (3) & (101)_{\text{Ed}} & \parallel^*) & (110)_{\text{Prod}} \\
 & (10\bar{1})_{\text{Ed}} & \parallel^*) & (1\bar{1}2)_{\text{Prod}}
 \end{array}$$

*) mit einer Winkelverschiebung von 100° auf 96°

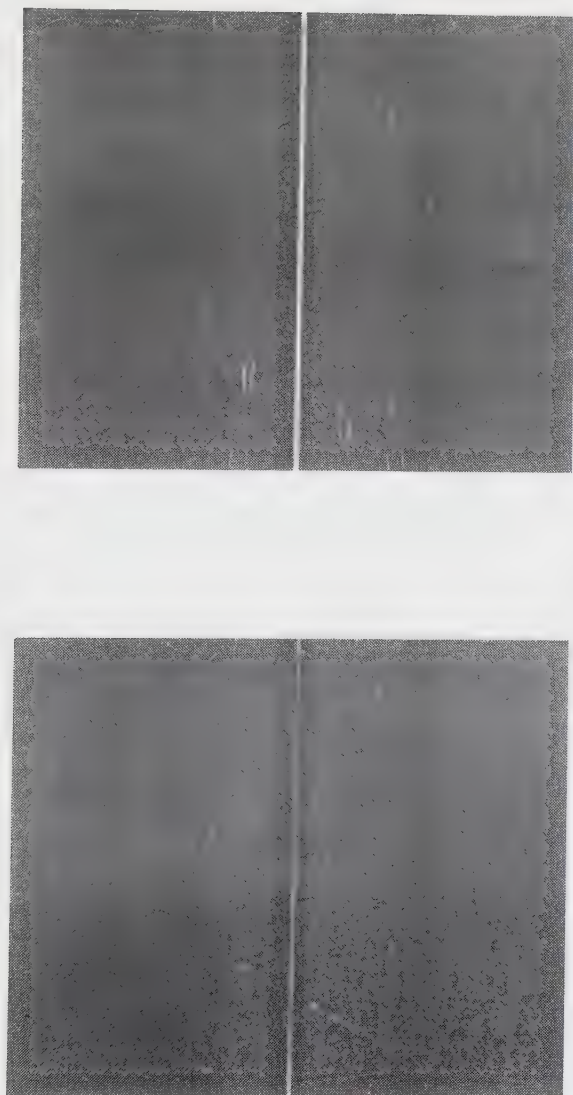


Abb. 59: Weissenberg-Röntgenaufnahmen von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ vor und nach der thermischen Zersetzung zu Cd(en)Ni(CN)_4 , CuK_α -Strahlung

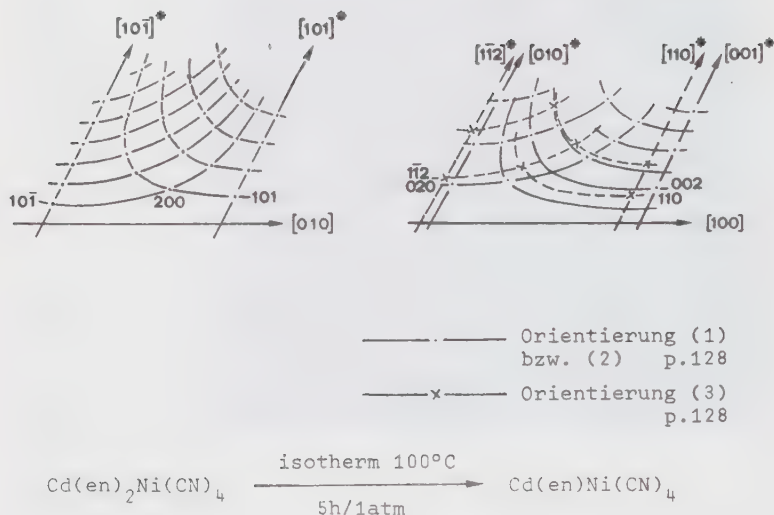


Abb.60: Orientierungsbeziehungen bei der Zersetzung von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ zu Cd(en)Ni(CN)_4

Aus den beiden ersten Orientierungsbeziehungen geht hervor, dass entweder die (101) - oder die $(10\bar{1})$ -Ebenen als Strukturelemente des Eduktes im Produkt erhalten bleiben, was die Doppelreflexe auf der Weissenberg-Aufnahme erklärt. Die dritte Orientierungsbeziehung ist ganz anderer Art.

In den Abbildungen 61 bis 63 sind die relativen Lagen der Elementarzellen von Edukt und Produkt vereinfacht dargestellt.

Durch die Lage der Nickelatome nahe der (101) - bzw. der $(10\bar{1})$ -Ebenen in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ (Abb.58) sind für deren neue Anordnung in den (001) - bzw. (010) -Ebenen von Cd(en)Ni(CN)_4 nur kurze Diffusionswege notwendig. Auch die Cadmium-Lagen ändern nach dem Verlust von Äthylendiamin und der Ausbildung neuer Cyanid-Bindungen nur wenig.

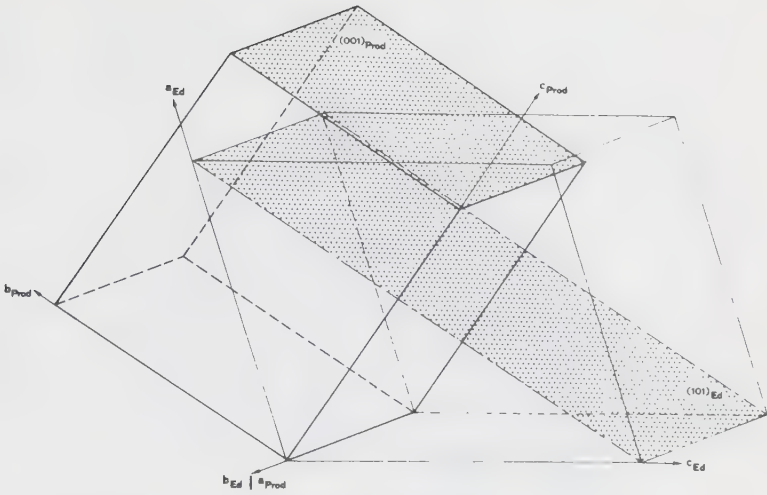


Abb.61: Relative Lage der Elementarzellen entsprechend der Orientierungsbeziehung (1)

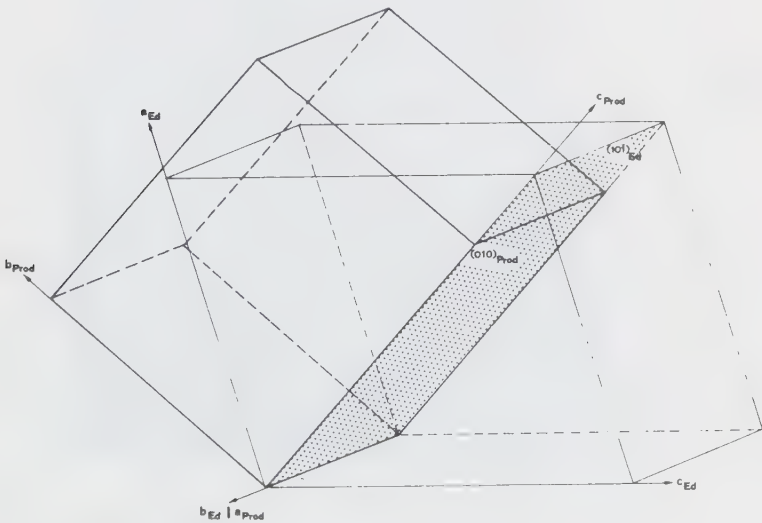


Abb.62: Relative Lage der Elementarzellen entsprechend der Orientierungsbeziehung (2)

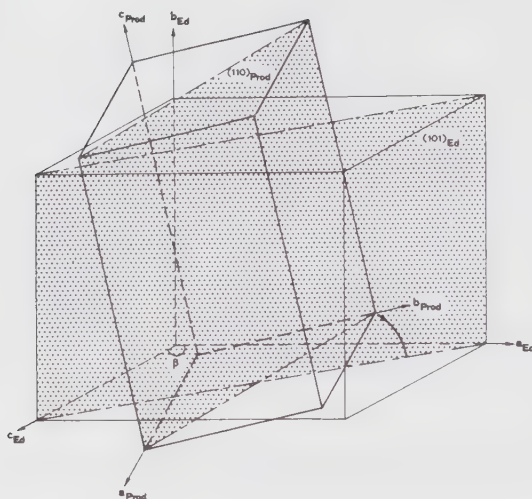


Abb.63: Relative Lage der Elementarzellen entsprechend der Orientierungsbeziehung (3), ohne Berücksichtigung der Winkelverschiebung

Auch die thermische Zersetzung von $\text{Cd(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ zu $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ verläuft topotaktisch. Desgleichen konnten die Orientierungsbeziehungen für den schrittweisen Abbau von $\text{Ni(en)}_3\text{Ni(CN)}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden werden. Da die Strukturen dieser neuen Verbindungen jedoch nicht bekannt sind, ist es zur Zeit noch nicht möglich, strukturelle Mechanismen abzuleiten und Vergleiche zwischen Komplexverbindungen mit $M = \text{Ni}$ und $M = \text{Cd}$ zu ziehen.

5.2.4. Morphologische Betrachtungen

Die Komplexverbindung $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ zersetzt sich im Gegensatz zu $\text{Cd(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ im Vakuum des Rasterelektronenmikroskopes nicht (Abb.64). Nach der isothermen Zersetzung bei 180°C weisen nur die Oberflächen (001) grosse Poren und Risse auf (Abb.65). Dies entspricht einer eindimensionalen Diffusion des Aethylendiamins entlang den in c-Richtung verlaufenden Ketten in der Struktur von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$. Die auffallende Keimbildung an den Oberflächen von $\text{Cd(en)}_3\text{Ni(CN)}_4$ -Einkristallen (Abb.66) im Vakuum des Rasterelektronenmikroskopes unterstreicht die Vielfalt der Ausbildungsformen der Produkt-Keime.

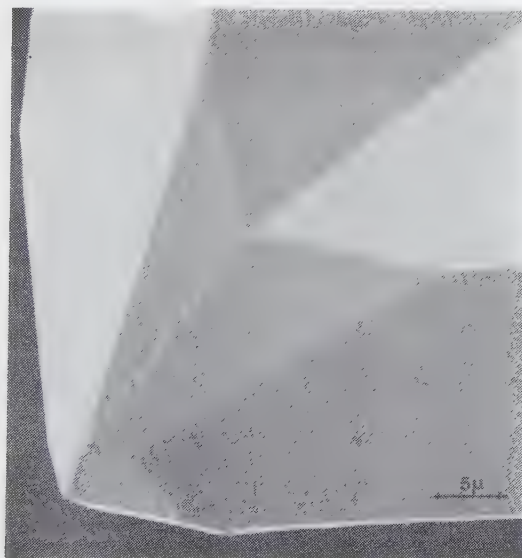


Abb.64: REM-Aufnahmen von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$, unzersetzt

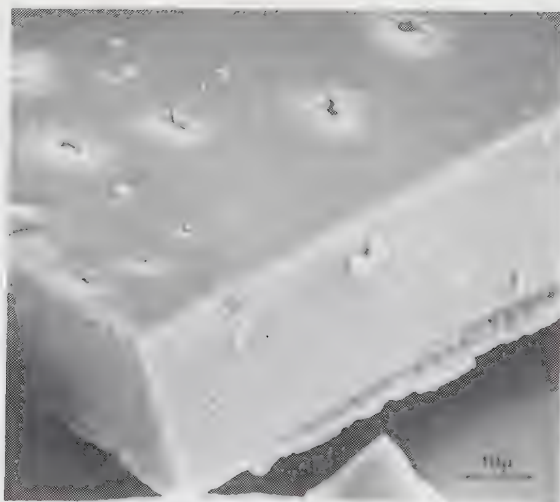


Abb.65: REM-Aufnahme von $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$, isotherm bei 160°C zersetzt zu Cd(en)Ni(CN)_4

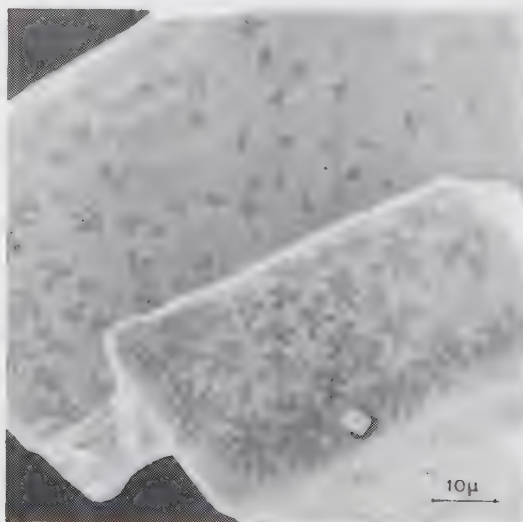


Abb.66: REM-Aufnahme von Cd(en)Ni(CN)_4 , zersetzt im Vakuum

6. ZUSAMMENFASSUNG

Um vertiefte Einblicke in die Problematik der Reaktivität fester Stoffe zu gewinnen, sind neben kinetischen und mechanistischen Aspekten auch strukturelle und morphologische Untersuchungen von grosser Bedeutung. Erst unter Berücksichtigung struktureller Aspekte kann in Kombination mit thermoanalytischen Untersuchungen eine umfassende Aussage über den physikalisch bedeutungsvollen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei Zersetzungsreaktionen angestrebt werden.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine für derartige integrierte Studien geeignete Gruppe von Komplexverbindungen strukturell zu charakterisieren.

Nach einer einführenden Darstellung der Entwicklung und des heutigen Standes in der Betrachtung von Reaktionen fester Stoffe auf dem Gebiet der Kinetik und der Topotaxie wird das ausgewählte System von Komplexverbindungen vorgestellt.

Die in der Literatur beschriebenen Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ, $M(\text{diam})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Ni}, \text{Cd}$; $\text{diam} = 2\text{NH}_3$, $\text{en} = \text{Aethylendiamin}$) und vom Iwamoto-Typ $\text{Cd}(\text{diam})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{diam} = 2\text{NH}_3$, en) konnten durch die präparative Darstellung von Komplexverbindungen des Typs $M(\text{en})_n\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Cd}$ und $n = 1, 2$ oder 3) ergänzt werden.

Die folgende Tabelle gibt eine Uebersicht der in dieser Arbeit untersuchten Klathrat- und Komplexverbindungen.

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ $\downarrow$ $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ $\downarrow$	$(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ $\downarrow$ $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4^*)$ $\downarrow$	$(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ $\downarrow$ $(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4^*)$ $\downarrow$
$\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \equiv \text{Ni}(\text{CN})_2$	$\text{Cd}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Cd}[\text{Cd}(\text{CN})_4] \equiv \text{Cd}(\text{CN})_2$
$\text{Ni}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4^*)$ $\uparrow$ $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ $\uparrow$ $\text{Cd}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$	

Struktur vor Beginn der Arbeit bekannt

Strukturvorschlag von Vegas [88]

übrige Strukturen unbekannt

*) es liegen nur Pulver aus thermischer Zersetzung vor

Die Charakterisierung erfolgte mit thermogravimetrischen und röntgenographischen Untersuchungsmethoden und ergab, dass sowohl die stöchiometrisch analogen Verbindungen $\text{Cd}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ und $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$ als auch $\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ und $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ unter sich nicht isotyp sind; letztere ist jedoch isotyp mit $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ [87].

Die für die Untersuchungen topotaktischer Zersetzungsreaktionen erforderlichen Kristallstruktur-Bestimmungen ergaben für $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ und $\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ folgende Daten:

Cd(en)Ni(CN)_4 , orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcn$

$$a = 9.067(3) \text{ \AA} \quad b = 10.203(2) \text{ \AA} \quad c = 11.267(3) \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

$$R = 0.038 ; \quad R_w = 0.027$$

$\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$

$$a = 11.655(3) \text{ \AA} \quad b = 9.2710(3) \text{ \AA} \quad c = 13.951(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 106.3(1)^\circ$$

$$Z = 4$$

$$R = 0.039 ; \quad R_w = 0.024$$

In beiden Strukturen liegen Ketten verknüpfter Koordinationspolyeder vor. Diese Ketten sind in Cd(en)Ni(CN)_4 über Cyanidliganden verknüpft, in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ treten keine kovalenten Bindungen zwischen den Ketten auf. Die beiden Äthylendiamin-Liganden sind in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ in cis-Stellung an das Cadmiumatom gebunden, in $\text{Ni(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit in trans-Stellung, analog $\text{Ni(en)}_2\text{Pd(CN)}_4$. Die Cadmium-Stickstoff-Oktaeder sind sowohl in Cd(en)Ni(CN)_4 als auch in $\text{Cd(en)}_2\text{Ni(CN)}_4$ stark verzerrt. Die Bindungswinkel $\text{Cd-N}\equiv\text{C}$ weichen bis 30° vom gestreckten Winkel ab. Die thermogravimetrische Untersuchung des Abbaus der Klathratverbindungen zeigt im Falle von $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ein deutliches Abweichen vom Verhalten der übrigen stöchiometrisch analogen Verbindungen. Die Benzolabgabe erfolgt schleppend und in zwei eventuell sogar in drei Stufen, diejenige der übrigen Klathratverbindungen vom Hofmann- und vom Iwamoto-Typ schnell und in einem Schritt. Die Hochtemperatur-Röntgenaufnahme liefert keinen Hinweis für ein Zwischenprodukt, so dass das atypische Verhalten von $\text{Ni(NH}_3)_2\text{Ni(CN)}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ in einer Änderung der Diffusionsbedingungen für die Gastmoleküle während der Zersetzung zu liegen scheint.

Unter der Annahme, dass bei Zersetzungsbeginn der Benzolverlust an den Kristalloberflächen (100) und (010) einsetzt, kann möglicherweise die Diffusion von Benzol aus dem Inneren des Kristalls

durch die starke Schrumpfung der Schichtabstände in den Randzonen gehemmt werden.

Mit Hilfe von Topotaxie-Untersuchungen konnten die strukturellen Mechanismen für die thermische Zersetzung von

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ über alle Stufen bis zum Nickeloxid gefunden und diskutiert werden.

Für Nickelcyanid wurde unter Berücksichtigung der auftretenden Auslöschungsbedingungen ein Strukturvorschlag gemacht.

Auch für die thermische Zersetzung der Klathratverbindung $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ konnte der strukturelle Mechanismus abgeleitet werden. Für den Benzolverlust unterscheidet sich dieser deutlich von demjenigen der isotypen Klathratverbindung $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, da die Produktstrukturen stark voneinander abweichen. Die Symmetrierniedrigung von der tetragonalen Edukt- zur orthorhombischen Produkt-Elementarzelle bei der thermischen Zersetzung von $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ ergibt zudem zwei Orientierungsbeziehungen.

Die thermische Zersetzung der Klathratverbindungen vom Iwamoto-Typ führt nicht zu orientierten Produktteilchen.

Morphologische Beobachtungen mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigen die Ergebnisse der Untersuchungen topotaktischer bzw. nicht topotaktischer Reaktionen. So sind die Schichterhaltung bei der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und die Ausbildung grösserer orientierter Kristallitbezirke im Falle von $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ gut zu erkennen. Die Aufnahmen der Zersetzungsprodukte von Klathratverbindungen des Iwamoto-Typs $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Cd}(\text{en})\text{Cd}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ weisen dagegen keine deutlich erkennbaren Bereiche orientierter Produktkristallite auf. Dieses abweichende Verhalten gegenüber den Klathratverbindungen vom Hofmann-Typ kann durch die Notwendigkeit grösserer Strukturänderungen beim Uebergang in die andersartige, thermodynamisch stabile Produkt-Struktur erklärt werden.

Bei der thermischen Zersetzung von $\text{Cd}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ zu $\text{Cd}(\text{en})\text{Ni}(\text{CN})_4$ treten drei Orientierungsbeziehungen auf. Ein Vergleich der Edukt- und der Produktstrukturen zeigt, dass die

Verknüpfung der Ketten nach dem Verlust von einem Aethylendiamin durch die freien Cyanid-Liganden an Nickel auf mehrere Arten erfolgen kann. Die morphologischen Untersuchungen weisen auf eine Diffusion der Aethylendiamin-Moleküle entlang der Ketten hin.

Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, dass die ausgewählten Klathrat- und Komplexverbindungen die Forderung nach einem gut definierten System zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen erfüllen. Der unterschiedliche Grad von strukturellen Veränderungen bei der thermischen Zersetzung stöchiometrisch analoger Verbindungen bestätigt, dass in erster Linie die Möglichkeit der Erhaltung von ein-, zwei- oder dreidimensionalen Strukturelementen die Voraussetzung für einen topotaktischen Reaktionsablauf bildet.

Klathratverbindungen, bei denen im Verlaufe der thermischen Zersetzung keine Bindungen zu Liganden der ersten Koordinationssphäre des Metalls gebrochen oder neu geknüpft werden, eignen sich für umfassende Untersuchungen der Reaktivität fester Stoffe am besten.

Zur weiteren Klärung der Zusammenhänge zwischen den strukturellen, kinetischen und mechanistischen Aspekten sind an den in dieser Arbeit beschriebenen Komplex- und Klathratverbindungen in einem weiteren Schritt gezielte kinetische und energetische Untersuchungen an Einkristallen notwendig.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V.V.Boldyrev, K.Meyer, Festkörperchemie (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1973)
- [2] W.Spring, Bull.Soc.Chim.France 44, 167 (1885)
- [3] W.Spring, Bull.Soc.Chim.France 46, 299 (1886)
- [4] C.Tubandt, Hdb.exp.Phys., Bd. XII 1. Teil (1932)
- [5] D.Balarew, Z.anorg.allg.Chem. 160, 92 (1927)
- [6] G.Tammann, Z.anorg.allg.Chem. 111, 78 (1920)
- [7] G.Tammann, Z.anorg.allg.Chem. 160, 101 (1927)
- [8] J.A.Hedvall, Chem.Rev. 15, 139 (1934)
- [9] J.A.Hedvall, Z.angew.Chem. 49, 875 (1936)
- [10] J.A.Hedvall, Reaktivität fester Stoffe, Leipzig 1938
- [11] J.A.Hedvall, Rev.Mat.Construct., Paris Nr.409 (1949)
- [12] W.Jander, Z.angew.Chem. 47, 235 (1934)
- [13] W.Jander, Z.angew.Chem. 49, 879 (1936)
- [14] J.Frenkel, Z.Physik 35, 652 (1926)
- [15] C.Wagner et al., Z.physik.Chem. B 11, 163 (1930)
- [16] C.Wagner, Z.physik.Chem.(Bodenstein-Festband) 177 (1931)
- [17] C.Wagner, Z.physik.Chem. B 21, 25 (1933)
- [18] C.Wagner, Z.physik.Chem. B 22, 181 (1933)
- [19] C.Wagner, Z.physik.Chem. B 32, 447 (1936)
- [20] W.Schottky, Z.physik.Chem. 29, 335 (1935)
- [21] W.Schottky, Z.Elektrochem.angew.physik.Chem.45, 33 (1939)
- [22] K.Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen
(Springer Verlag Berlin, 2.Aufl. 1966)
- [23] H.Schmalzried, Solid State Reaktionen (Verlag Chemie, 1974)
- [24] V.V.Boldyrev, Z.Chemie 8, 453 (1968)
- [25] V.Kohlschütter, Z.anorg.allg.Chem. 105, 35 (1919)
- [26] P.A.Faver, J.T.Silbermann, Recherches sur les quantités
de chaleurs dégagées dans les actions chimiques,
Paris 1853 p. 29
- [27] M.Berthelot, Mécanique chimique Paris 2, 18 (1879)
- [28] H.Le Chatelier, Z.Phys.Chem. 1, 396 (1887)

- [29] O.Brill, Ber. 38, 140 (1905)
- [30] O.Brill, Z.anorg.allg.Chem. 45, 275 (1905)
- [31] P.Chevenard et al., Bull.Soc.Chim.France 11, 41 (1944)
- [32] J.Sesták, G.Berggren, Thermochim.Acta 3, 1 (1971)
- [33] W.W.Wendtandt, S.J.Ali, Z.anorg.allg.Chem. 337, 6 (1965)
- [34] J.Paulik, F.Paulik, Anal.Chim.Acta 56, 328 (1971)
- [35] J.Rouquerol, J.Therm.Anal. 5, 203 (1973)
- [36] E.S.Freemann, B.Caroll, J.Phys.Chem. 62, 394 (1958)
- [37] C.D.Doyle, J.Appl.Pol.Chem. 5, 285 (1961)
- [38] H.H.Horowitz, G.Metzger, Anal.Chem. 35, 1464 (1963)
- [39] J.R.Mac Callum, J.Tanner, J.Phys.Chem. 73, 751 (1969)
- [40] A.W.Coats, J.P.Redfern, Nature 201, 68 (1964)
- [41] V.Satava, Thermochim.Acta 2, 423 (1971)
- [42] B.Carroll, E.P.Manche, Thermochim.Acta 3, 449 (1972)
- [43] J.Sesták, Talanta 13, 567 (1966)
- [44] H.Anderson et al., J.Therm.Anal. 12, 59 (1977)
- [45] M.E.Brown, C.A.R.Phillpotts, J.Chemical Education 55, (9) 556 (1978)
- [46] M.E.Brown, A.K.Galwey, Thermochim.Acta 29, 129 (1979)
- [47] F.K.Lotgering, J.Inorg. Nucl.Chem. 9, 113 (1959)
- [48] J.R.Günter, H.R.Oswald, Bull.Inst.Chem.Res.Kyoto Univ. 53, 249 (1975)
- [49] J.Bonev, Acta Cryst. A 28, 508 (1972)
- [50] V.A.Philips, Trans.Met.Soc.AIME 230, 967 (1972)
- [51] J.R.Günter, H.R.Oswald, J.Appl.Cryst. 2, 196 (1969)
- [52] M.D.Cohen, G.M.J.Schmidt, J.Chem Soc. 1964, 1996
- [53] F.Freund, Ber.Dt.Keram.Ges. 52, (3) (1975)
- [54] L.Mandelcorn, Chem.Revs. 59, 827 (1959)
- [55] K.A.Hofmann, F.Z.Küspert, Z.anorg.allg.Chem. 15, 204 (1897)
- [56] K.A.Hofmann, F.Höchtlen, Ber. 36, 1149 (1903)
- [57] K.A.Hofmann, H.Arnoldi, Ber. 39, 339 (1906)
- [58] H.M.Powell, J.H.Rayner, Nature 163, 566 (1949)
- [59] H.M.Powell, J.H.Rayner, J.Chem.Soc. 42, 319 (1952)
- [60] T.Iwamoto et al., Inorg.Chim.Acta 2, 313 (1968)
- [61] E.E.Aynsley et al., Proc.Chem.Soc.(London) 1957, 210

- [62] R.Baur, G.Schwarzenbach, *Helv.Chim.Acta* 43, 842 (1960)
- [63] J.H.Rayner, *Acta Cryst.* 13, 1028 (1960)
- [64] V.M.Bhatnagar, *J.Indian Chem.Soc.* 39, 667 (1962)
- [65] V.M.Bhatnagar, *J.Chem.Educ.* 40, 646 (1963)
- [66] T.Iwamoto et al., *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 40, 1174 (1967)
- [67] T.Nakano et al., *Bull.Chem.Soc. Jpn.* 40, 1297 (1967)
- [68] M.Morita et al., *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 40, 1556 (1967)
- [69] T.Miyoshi et al., *Inorg.Chim.Acta* 1, 120 (1967)
- [70] T.Iwamoto, *Inorg.Chim.Acta* 2, 269 (1968)
- [71] T.Miyoshi et al., *Inorg.Chim.Acta* 2, 329 (1968)
- [72] Y.Sasaki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 42, 2412 (1969)
- [73] R.Tsuchiya et al., *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 42, 1881 (1969)
- [74] T.Miyoshi et al., *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 6, 21 (1970)
- [75] T.Iwamoto et al., *Inorg.Chem.* 11, 2570 (1972)
- [76] T.Miyoshi et al., *Inorg.Chim.Acta* 7, 97 (1973)
- [77] T.Iwamoto, *Chem.Lett.* 1973, 723
- [78] R.Kuroda, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 9, 13 (1973)
- [79] T.Iwamoto et al., *Acta Cryst. B* 30, 292 (1974)
- [80] R.Kuroda et al., *Acta Cryst. B* 30, 687 (1974)
- [81] D.Uelkü, *Z.Krist.* 142, 271 (1975)
- [82] E.Kendi, D.Uelkü, *Z.Krist.* 144, 91 (1976)
- [83] J.Ohyama et al., *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 50, (2) 410 (1977)
- [84] J.Skarsepa et al., *J.Therm.Anal.* 12, 69 (1977)
- J.Therm.Anal.* 17, 351 (1979)
- [85] J.H.Rayner, H.M.Powell, *J.Chem.Soc.* 1958, 3412
- [86] A.J.M.Rae, E.N.Maslen, *Z.Krist.* 123, 391 (1966)
- [87] M.Rüegg, A.Ludi, *Theoret.Chim.Acta (Berl.)* 20, 193 (1971)
- [88] A.Vegas et al., *Anales Real.Soc.Espan.fis. y quim.*
B 70, 214 (1977)
- [89] A.Sopková et al., *J.Therm.Anal.* 12, 97 (1977)
- [90] N.G.Vannerberg, *Acta Chem.Scand.* 18, (10) 2385 (1964)
- [91] *International Tables for X-ray Crystallography Vol.III*
(Kynoch Press Birmingham, 1962)
- [92] J.M.Stewart et al., "XRAY SYSTEM", Computer Science Center,
(Univ. of Maryland, 1970)

- [93] ORTEP, C.K.Johnson, ORNL-3794 (Oak Ridge National Laboratory, 1965)
- [94] C.Brouty et al., Acta Cryst. B 33, 3453 (1977)
- [95] I.D.Brown et al., BIDICS (Inst.Mat.Res., McMaster Univ. Hamilton, Ontario Canada, 1971 - 1977)
- [96] J.D.Dunitz, X-Ray Analysis and the structure of organic Molecules, S.338 (Cornell Univ.Press, London)
- [97] W.J.Dulmage, W.N.Lipscomb, Acta Cryst. 4, 330 (1951)
- [98] J.A.Lely, J.M.Bijovet, Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, 63, 39 (1942)

LEBENS LAUF

Am 15. Juni 1941 wurde ich, Willy Bachmann, Bürger von Fehraltorf ZH, in Wetzikon geboren. Nach dem Besuch der Primarschule in Neubrunn und der Sekundarschule in Turbenthal trat ich 1957 in die Lehramtsschule Winterthur ein, wo ich im Herbst 1961 die Maturitätsprüfung bestand. Im Wintersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie.

Nach der militärischen Weiterausbildung und einer anschliessenden zweijährigen Tätigkeit als Lehrer an der Real- und Sekundarschulstufe in Winterthur und Dottikon AG immatrikulierte ich mich im Herbst 1966 erneut an der Universität Zürich, um das Sekundarlehrerstudium aufzunehmen.

Ab Frühjahr 1970 setzte ich mein abgebrochenes Chemiestudium fort. Daneben unterrichtete ich als Hilfslehrer an der Kantonschule Baden.

Im Herbst 1976 erwarb ich das Diplom als Naturwissenschaftler. Seit Frühjahr 1976 bin ich am Anorganisch-chemischen Institut als kantonaler Assistent angestellt. Hier entstand in der Zeit von 1976 bis 1980 unter Leitung von Herrn Dr. H. R. Oswald die vorliegende Dissertation.

Während dem Studium besuchte ich Lehrveranstaltungen von folgenden Dozenten:

H. Arend, H. Burla, P. S. Chen, A. Dreiding, E. Dubler, C. H. Eugster, H. Fischer, R. Grauer, J. R. Günter, E. Hadorn, H. J. Hediger, W. Heinzelmann, M. Hesse, E. Kaldis, G. Karrer, H. Keller, W. Kündig, H. Labhart, W. Ludwig, F. Markgraf, V. Meyer, H. R. Oswald, W. v. Philipsborn, O. Rohweder, J. Schlittler, H. Schmid, E. Schumacher, H. Staub, K. Strebel, S. Veprek, M. Viscontini, B. L. van der Waerden, G. Wagnière, F. Waldner, H. Wanner, L. Weber, H. Werner, K. Widmer, O. Woodtli, A. Wyttenbach

